UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

Etude des réarrangements des hétéroarylcarbènes

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Lausanne

par

NGUYEN Mong Lan
Ingénieur-chimiste EPFL

1977

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck

1978

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546809_0004

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

Etude des réarrangements des hétéroarylcarbènes

THESE DE DOCTORAT

présentée à la Faculté des sciences de l'Université de Lausanne

par

NGUYEN Mong Lan
Ingénieur-chimiste EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke-Druck

1978

Imprimatur

Université de Lausanne
Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM les Professeurs Curt Wentrup, directeur de thèse,
Hans Dahn, rapporteur, Paul Müller, expert,
Georges Brunisholz, président du jury,

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de Monsieur
Mong Lan NGUYEN, ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole
Polytechnique Fédérale de Lausanne,

intitulée
"ETUDE DES REARRANGEMENTS DES HETEROARYLCARBENES"

Lausanne, le 4 novembre 1977

Pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Professeur Georges BRUNISHOLZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été partiellement publié par
N.M. Lân et C. Wentrup, Helv. 59, 2068 (1976) :
"Nucleophilic and Electrophilic Properties of Carbenes, II.
4-Biphenylyl-4-pyridylcarbene".

Ce travail a été effectué sous la direction de Monsieur le Professeur Curt Wentrup, dans les laboratoires de l'Institut de Chimie Organique de l'Université de Lausanne de novembre 1973 à mars 1977.

J'exprime à Monsieur le Professeur Wentrup ma profonde gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour les conseils dont j'ai pu profiter.

Je suis particulièrement reconnaissant à Monsieur le Professeur Paul Müller de l'Université de Genève d'avoir bien voulu accepter d'être le rapporteur de cette thèse.

Je remercie Monsieur le Professeur Hans Dahn pour les facilités matérielles accordées.

Je tiens à remercier Messieurs Célestin Thétaz et Daniel Quarroz de la prise des spectres de résonance magnétique nucléaire de Carbone-13.

Je voudrais enfin remercier tous mes amis dans et hors de l'Institut de leur aide précieuse.

"I get by with a little help from my friends", (The Beatles, 1968).

TABLE DES MATIERES

pages

PARTIE THEORIQUE

1. INTRODUCTION

1.1. Interconversion phénylcarbène - cyclohepta-triénylidène 1

1.2. Nucléophilie et électrophilie des carbènes 4

1.3. Interconversion pyridyl-2 carbène - phénylnitrène 12

1.4. Activation chimique dans la contraction du phénylnitrène 15

1.5. Mécanisme de la contraction du phénylnitrène 18

1.6. But du travail 21

2. PROPRIETES NUCLEOPHILES ET ELECTROPHILES DES CARBENES

2.1. Réarrangements des phényl pyridyl-2 carbènes

2.1.1. Synthèses et pyrolyses 22

2.1.2. Discussion des résultats 25

2.2. Réarrangements des phényl pyridyl-4 carbènes

2.2.1. Synthèses des précurseurs et d'un produit de référence 28

2.2.2. Analyse des spectres RMC de l'aza-2 fluorène, du phényl-7 aza-2 fluorène et du cyano-7 aza-2 fluorène 35

2.2.3. Résultats des marquages et discussions 47

2.3. Conclusions 53

pages

3. ACTIVATION CHIMIQUE DANS LES PYRIMIDINYLCARBENES

3.1. Synthèse des précurseurs 54

3.2. Résultats et discussions 56

4. REARRANGEMENTS DES QUINAZOLINYL-4, (PHENYL-2 QUINAZOLINYL)-4 CARBENES ET DU (PHENYL-2 QUINOLYL) -3 NITRENE

4.1. Synthèses des précurseurs 64

4.2. Résultats et discussions 65

5. REARRANGEMENTS DES QUINOLYL-2 ET ISOQUINOLYL-1 CARBENES ET DES NAPHTYL-1 ET -2 NITRENES

5.1. Synthèses des précurseurs 73

5.2. Résultats et discussions 74

6. COMPARAISON DES SPECTRES DE MASSE DE CERTAINS PRECURSEURS ET DE LEURS PRODUITS DE REARRANGEMENT 80

PARTIE EXPERIMENTALE

1. GENERALITES 87

2. PROPRIETES NUCLEOPHILES ET ELECTROPHILES DES CARBENES

2.1. Réarrangements des phényl pyridyl-2 carbènes

2.1.1. Synthèses des précurseurs

2.1.2. Pyrolyses 96

2.2. Réarrangements des phényl pyridyl-4 carbènes

2.2.1. Synthèses et marquages au ^{13}C des précurseurs

2.2.2. Pyrolyses 107

2.2.3. Synthèse d'un produit de référence : le phényl-7 aza-2 fluorène 110

pages

3. ACTIVATION CHIMIQUE DANS LES PYRIMIDINYLCARBENES

3.1. Synthèses des précurseurs 114

3.2. Pyrolyses 116

4. REARRANGEMENTS DES QUINAZOLINYL-4, (PHENYL-2 QUINAZOLINYL)-4 CARBENES ET DU (PHENYL-2 QUINOLYL) -3 NITRENE

4.1. Synthèses des précurseurs 123

4.2. Pyrolyses 126

5. REARRANGEMENTS DES QUINOLYL-2 ET ISOQUINOLYL-1 CARBENES ET DES NAPHTYL-1 ET -2 NITRENES

5.1. Synthèses des précurseurs 132

5.2. Pyrolyses 134

BIBLIOGRAPHIE 139

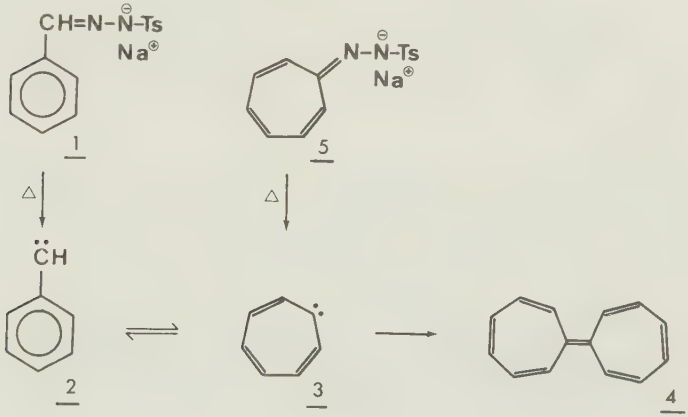
RESUME 145

PARTIE THEORIQUE

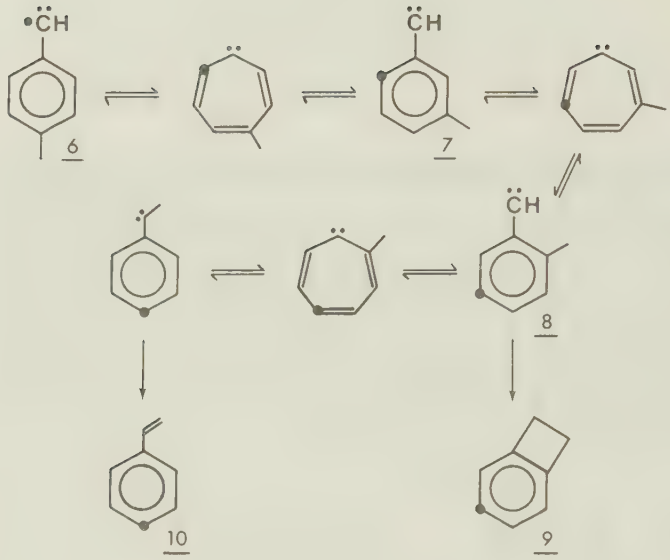
1. GENERALITES

1.1. Interconversion phénylcarbène - cycloheptatriénylidène.

Jones, Hedaya et Wentrup [1a-c] indépendamment ont montré que la pyrolyse en phase gazeuse du sel de sodium de la tosylhydrazone de la benzaldéhyde 1, précurseur du phénylcarbène 2, donne l'heptafulvalène 4, dimère du cycloheptatriénylidène 3. 4 est également obtenu lors de la pyrolyse du sel de sodium de la tosylhydrazone de la tropone 5.

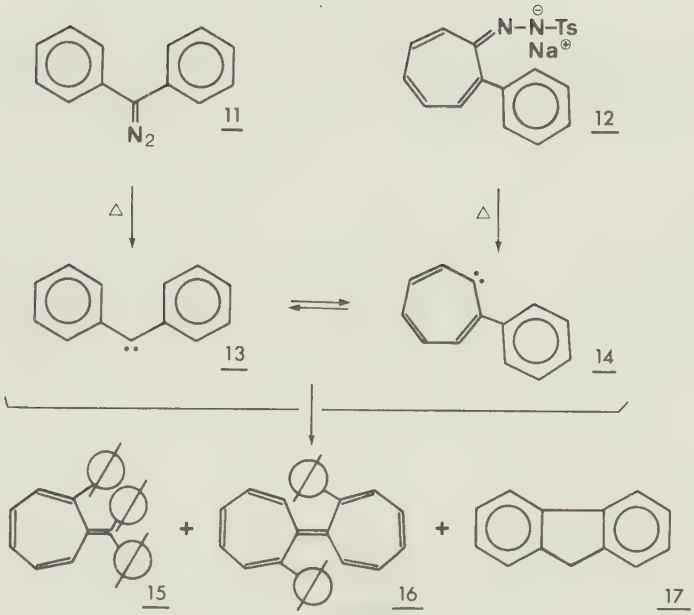


La réversibilité de l'équilibre 2 ⇄ 3 est démontrée lorsque Maitland Jones [2a] observe que les pyrolyses des précurseurs des o, m et p-tolylcarbènes 8, 7 et 6 donnent un mélange des mêmes produits : le benzocyclobutène 9 et le styrène 10. Ces résultats sont interprétés comme provenant d'une suite d'interconversions de 6, 7 et 8 par l'intermédiaire d'un méthylcycloheptatriénylidène :

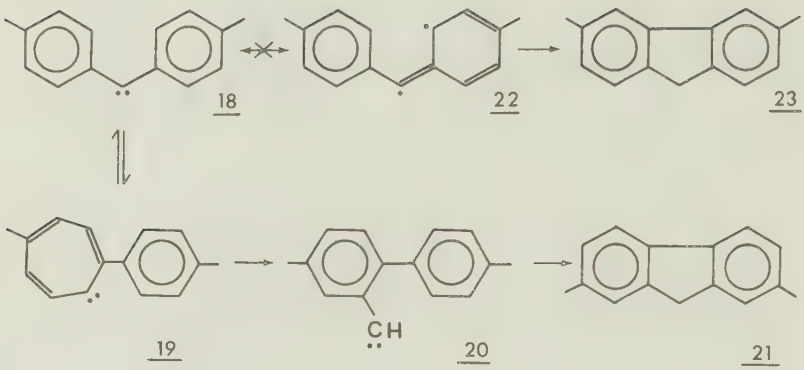


Ce mécanisme a été vérifié par Hedaya [2b] qui a marqué au carbone-13 le p-tolylcarbène 6 et retrouvé la totalité du marquage dans les positions 4 de 9 et de 10.

La pyrolyse du diphényldiazométhane 11, de même que celle du sel de sodium de la tosylhydrazone de la phényl-2 tropone 12 donnent le triphénylheptafulvène 15, le diphénylheptafulvalène 16 et le fluorène 17 [3]. 15 provient d'une recombinaison du diphénylcarbène 13 et du phényl-2 cycloheptatriénylidène 14, 16 d'une dimérisation de 14.



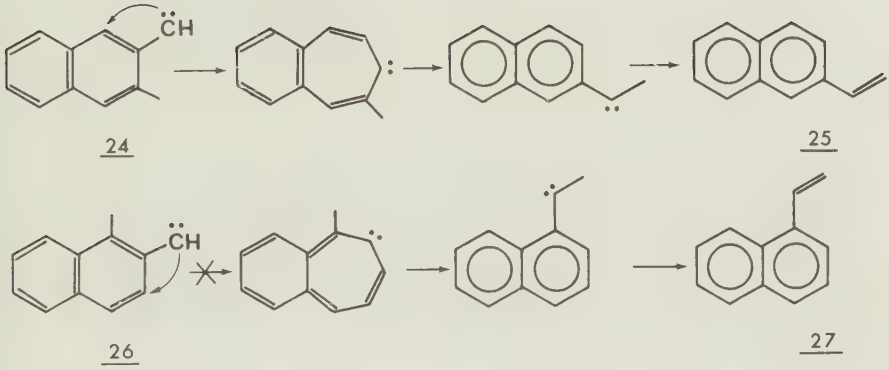
Le mécanisme de formation du fluorène a été établi par Wentrup [1c] en marquant le diphénylcarbène 13 par deux substituants méthyl en position para et en isolant exclusivement le diméthyl-2 , 7 fluorène 21 comme produit de pyrolyse.



Le carbène 18 se réarrange par une expansion en 19, puis par une contraction en 20. Le produit 23, qui serait formé d'après une mésomérie du carbène 18 en diradical 22 n'est pas isolé. Les réarrangements des p-tolyl phényl carbène, p-méthoxyphényl phényl carbène, p-biphénylylcarbène et p-nitrophényl phényl carbène suivent également ce mécanisme d'expansion-contraction [3][4].

1.2. Nucléophilie et électrophilie des carbènes.

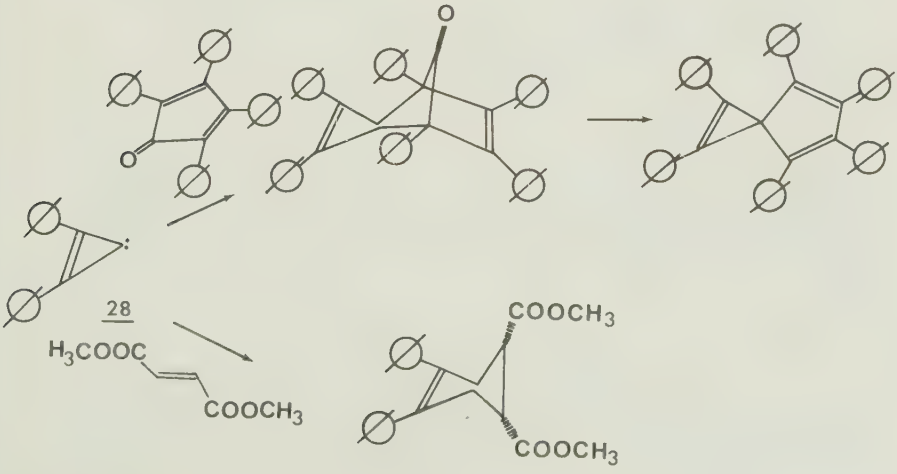
La plupart des carbènes, y compris les arylcarbènes s'additionnent sur les doubles liaisons d'une manière électrophile [5]. C'est le cas pour le naphtyl-2 carbène 24 qui s'additionne sur la double liaison d'indice de liaison la plus élevée. Ainsi, le carbène 24 attaque exclusivement la liaison 1,2 du cycle pour donner le vinyl-2 naphtalène 25; par contre le carbène 26 ne s'additionne pas sur la liaison 2,3 du cycle, ce qui aurait donné le vinyl-1 naphtalène 27 [3].

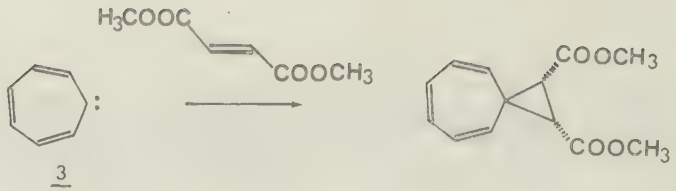


24 25

26 27

Cependant des exemples de carbènes nucléophiles sont également connus : le diphénylcyclopropénylidène 28 et le cycloheptatriénylidène 3 s'additionnent seulement aux alcènes électrophiles et ne réagissent pas avec les alcènes nucléophiles, (par exemple : énamines) [6 a-b] :





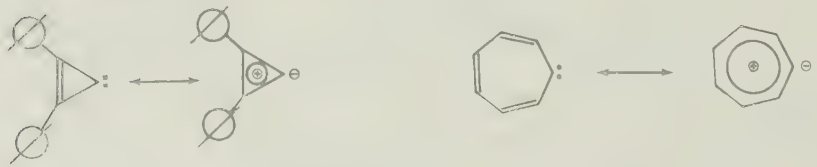
3

Jones [6c] a effectué des mesures de vitesses relatives d'addition de 3 à une série de styrènes substitués en para par des substituants de différentes électronégativités. Les résultats montrent que 3 réagit plus vite avec les styrènes porteurs de substituants attracteurs d'électrons.

3

R = OCH_3, CH_3, H, Cl, Br

Ces résultats peuvent s'expliquer si l'on considère que l'orbitale p vacante du carbène participe à la délocalisation d'électrons dans le cycle, représentée par les mésoméries suivantes :

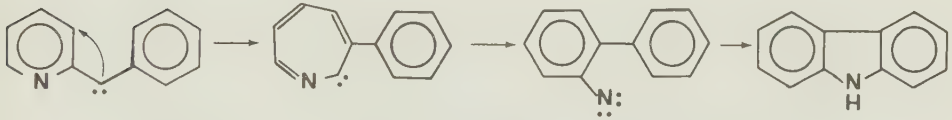


28 3

Le doublet d'électrons σ assure alors le caractère nucléophile du carbène.

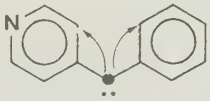
Mayor et Wentrup [7] ont montré que les arylcarbènes, dans leurs réarrangements intramoléculaires, réagissent à la fois comme nucléophiles et électrophiles.

Le phényl pyridyl-2 carbène 29 subit une expansion dans le cycle pyridinique pour donner le biphénylyl-2 nitrène 30 qui se cyclise en carbazole 31 avec un rendement de 100 % [7]. Ce mécanisme d'expansion-contraction est à rapprocher de celui de la formation du diméthyl-2,7 fluorène 21 à partir du p,p'-ditolylcarbène 18 [1c][3] :



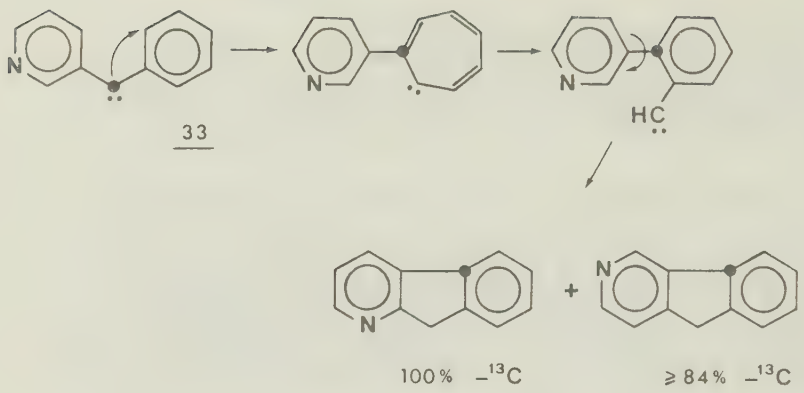
29 30 31

Un marquage au carbone-14 du phényl pyridyl-4 carbène 32 indique que l'expansion se fait principalement dans le cycle pyridinique;



32

par contre, le phényl pyridyl-3 carbène 33 montre une sélectivité inverse, d'après les résultats d'un marquage au carbone-13 [7] :

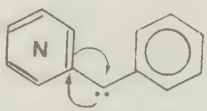


33

Ces résultats ont permis de tirer les conclusions suivantes :

Les indices de liaison ne sont pas les facteurs prédominants puisque les réarrangements des carbènes 29 et 33 sont inverses alors qu'ils ont tous les deux la possibilité d'attaquer la liaison 2,3 de la pyridine; de même pour 32 et 33 qui peuvent attaquer la liaison 3,4 de la pyridine.

Les carbènes 29, 32 et 33 ne réagissent ni comme des électrophiles purs (ils attaqueraient tous le benzène, plus riche en électrons que la pyridine), ni comme des nucléophiles purs (l'expansion se ferait toujours vers la pyridine). Cependant, la sélectivité de leurs réarrangements peut être représentée comme une attaque à la fois électrophile et nucléophile :



L'orbitale remplie σ du carbène interagit avec l'orbitale moléculaire inoccupée d'énergie la plus basse (LUMO) du cycle le plus électrophile (interaction σ-LUMO). L'orbitale vide p du carbène a une interaction électrophile avec l'orbitale moléculaire d'énergie la plus haute (HOMO) du même cycle (interaction p-HOMO).

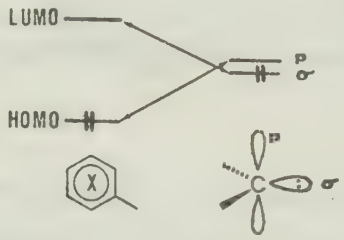
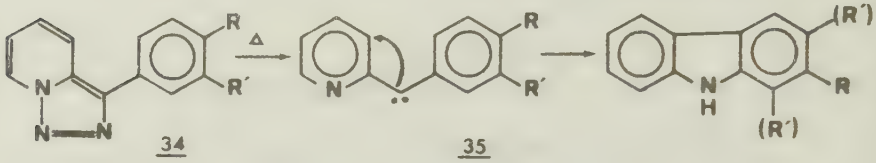


Diagramme d'interaction des niveaux d'énergie des orbitales d'un cycle aromatique et de ceux d'un centre carbénique.

L'expansion d'un cycle est donc favorisée par une LUMO de basse énergie, possédant un coefficient élevé dans la position d'attache du carbène et par une HOMO de haute énergie à grande densité électronique en position ortho du carbène. Les deux interactions sont synergiques : l'action donneur d'électrons du carbène le rend plus électrophile. Le cycle devient plus riche en électrons et la substitution électrophile sera plus rapide.

Les carbènes 29 et 32 se trouvent respectivement en positions 2 et 4, très électrophiles, de la pyridine. La densité électronique de la position 3 est faible. Cependant c'est là que se font les substitutions électrophiles de la pyridine. L'expansion se fait alors dans le cycle pyridinique pour 29 et 32. Par contre, dans 33 le carbène est en position 3, peu électrophile, de la pyridine. De plus les positions 2 et 4, pauvres en électrons, sont très peu favorables pour une attaque électrophile du carbène. Comme à la fois les interactions électrophiles et nucléophiles sont défavorisées avec la pyridine, l'expansion se fait vers le benzène.

Afin de voir si les substituants, par leurs actions donneur ou accepteur d'électrons, peuvent influencer la direction d'expansion du cycle, on a pyrolysé une série de triazoles substitués 34 [7] :

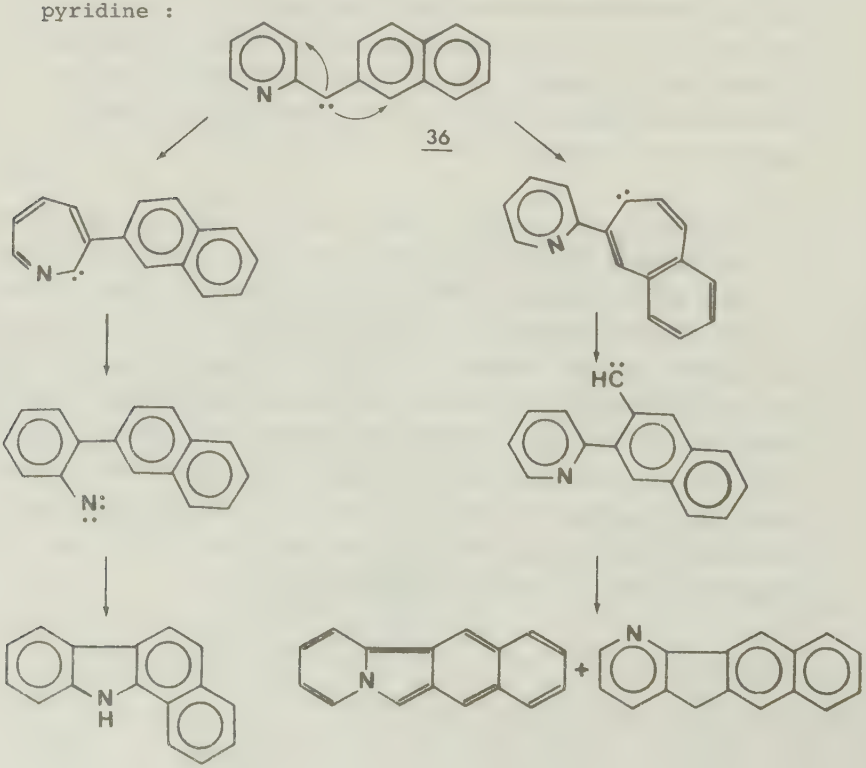


34 35

R = OCH_3, Cl, NO_2, CN R´ = H

R = H R´ = NO_2

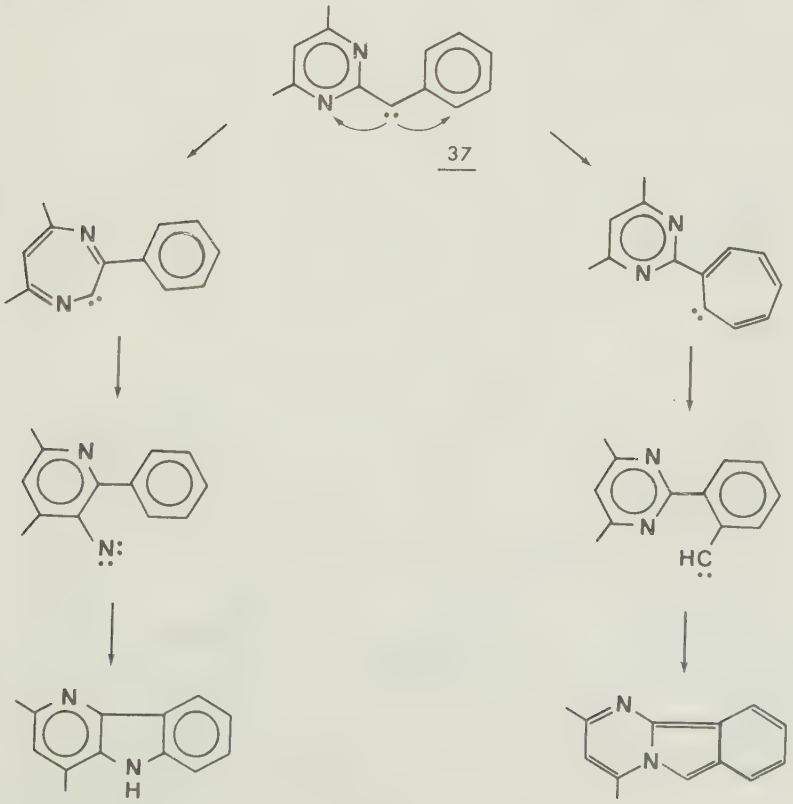
Les carbènes 35 réagissent tous par expansion dans le cycle pyridinique. Seul le naphtyl-2 pyridyl-2 carbène 36 s'expand à la fois dans le naphtalène et dans la pyridine :



36

Dans ce cas, l'énergie de la LUMO du naphtalène, est abaissée (par rapport à celle de la LUMO du benzène)[7]. L'interaction σ-LUMO est maintenant possible avec les deux cycles; l'interaction p-HOMO se fait de préférence avec le naphtalène (la position 1 de ce cycle est plus riche en électrons que la position 3 de la pyridine). Le rapport d'expansion de cycle est de 2:1 en faveur du naphtalène.

Le phényl (diméthyl-4,6 pyrimidinyl)-2 carbène 37 s'expand également dans les deux cycles, le rapport étant de 5:1 en faveur du benzène [7][36] :

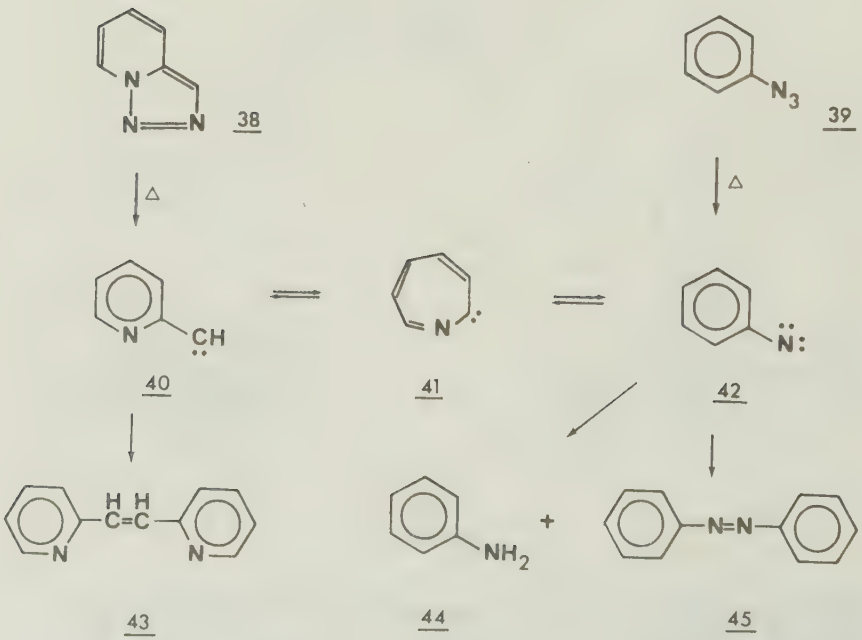


37

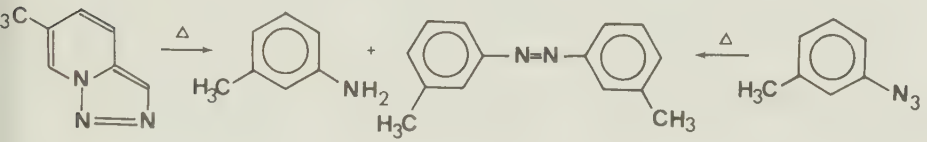
L'énergie de la LUMO de la pyrimidine est plus basse que celle du benzène. Cependant le coefficient de la LUMO dans la position 2 de la pyrimidine est très faible, plus bas même que pour la position 3 de la pyridine [7]. Le carbène 37 réagit alors comme le carbène 33 par expansion dans le benzène.

1.3. Interconversion pyridyl-2 carbène - phénylnitrène.

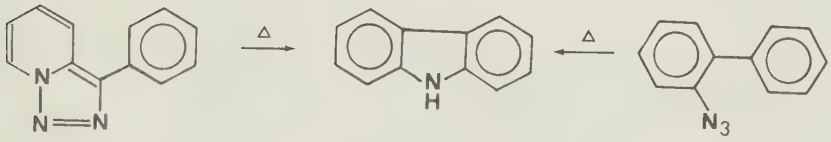
Crow et Wentrup [8] en pyrolysant le v-triazolo[1,5-a] pyridine 38 ont isolé les mêmes produits que ceux provenant de la pyrolyse de l'azoture de phényle 39 : l'aniline 44 et l'azobenzène 45.



La di(pyridyl-2)-1,2 éthylène 43 isolé en faible quantité indique que le pyridyl-2 carbène 40 a été formé. Par ailleurs, il est bien connu que l'azoture de phényle 39 engendre le phénylnitrène 42 en phase gazeuse et en solution [9a-b]. Les auteurs ont donc conclu à un équilibre 40 ⇄ 42 par l'intermédiaire de l'azépinylidène-2 41 formée par insertion du carbène dans la liaison 2,3 du cycle pyridinique, suivie d'extrusion de l'azote. Ce mécanisme est confirmé par les résultats des pyrolyses des triazoles 46 et 47 marqués par des substituants.



46 48 49 50



47 31 51

Les produits isolés 48 et 49 sont les mêmes que ceux provenant de la pyrolyse de l'azoture de m-tolyle 50 [8]. La pyrolyse de 47 donne le carbazole 31 [7]. De nombreux exemples sont connus dans la littérature pour la formation de carbazole à partir de l'azoture de biphénylyle-2 51 [10a-g].

Les calculs thermochimiques de Wentrup [11] indiquent que l'équilibre pyridyl-2 carbène 40 - phénylnitrène 42 est déplacé du côté de ce dernier, les estimations suivantes étant obtenues pour les enthalpies de formation :

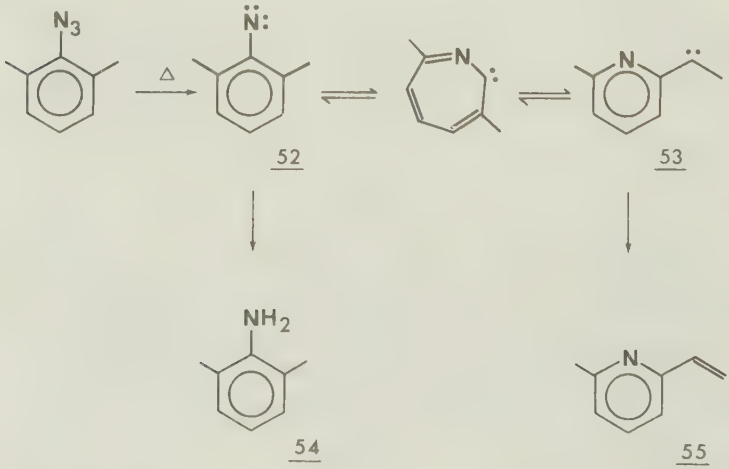
ΔH_f^o (40) = 114 kcal/mol

ΔH_f^o (41) = 125 kcal/mol

ΔH_f^o (42) = 100 kcal/mol

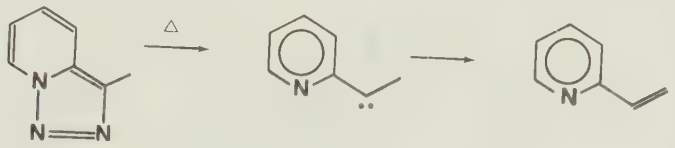
Le fait que 43 formé à partir de 40 est isolé en rendement beaucoup plus faible (1-3 %) que 44 et 45 (respectivement 4 et 77 %) formés à partir de 42 est en accord avec la tendance exprimée par les calculs théoriques.

Afin de s'assurer que ces résultats ne sont pas dus à un effet cinétique, c'est-à-dire au fait que les produits provenant du nitrène 42 se forment plus rapidement que ceux provenant du carbène 40, Wentrup [12] a pyrolysé le précurseur du diméthyl-2,6 phénylnitrène 52 :



L'encombrement stérique rend difficile les réactions intermoléculaires du nitrène 52, alors que le trappage du carbène correspondant 53 est énormément facilité par l'exis-

tence du groupe méthyle adjacent. L'énergie d'activation pour la réaction 53 → 55 doit être très faible puisque la pyrolyse du méthyl-3. v-triazolo [1,5-a] pyridine 56 donne 100 % de vinyl-2 pyridine 57 [8] :

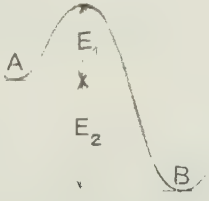


56 57

Par contre, le rendement du produit de réarrangement du nitrène 54 (30 %) prédomine toujours par rapport au produit de réarrangement du carbène 55 (8 %). Le déplacement de l'équilibre carbène 40 ⇄ nitrène 42 en faveur de ce dernier est donc très probablement dû à une plus grande stabilité thermodynamique de 42 par rapport à 40 et non à un effet cinétique.

1.4. Activation chimique dans la contraction du phénylnitrène.

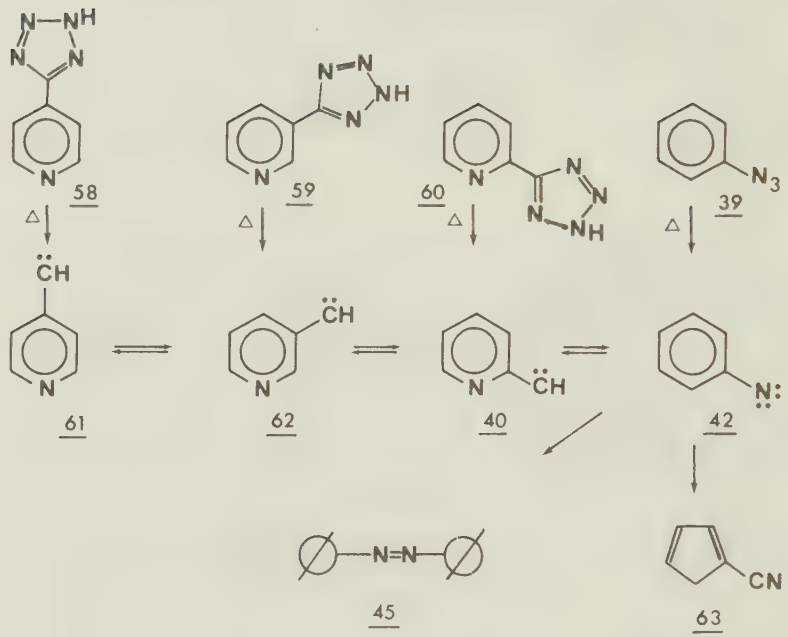
Soit la réaction A → B dont le profil d'énergie est le suivant :



E_1 = Energie d'activation,
E_2 = exothermicité de la réaction.

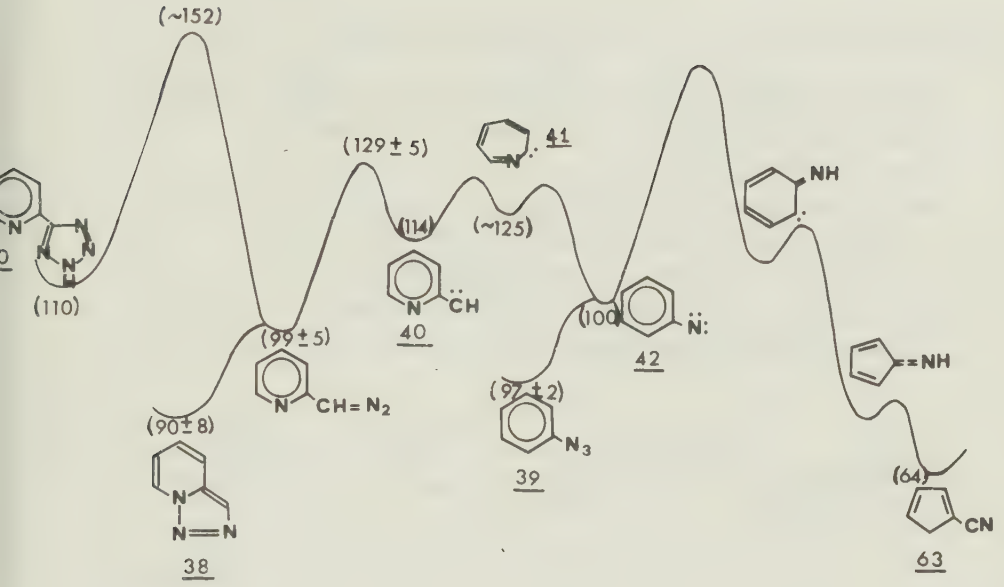
La somme d'énergie $E_1 + E_2$ constitue une activation chimique pour la molécule B.

Les pyrolyses des (tétrazolyl-5)-4, -3 et -2 pyridine 58, 59 et 60 donnent le cyanocyclopentadiène 63 avec de bons rendements (20-70 %). Ceci contraste avec les faibles rendements (1-20 %) de 63 obtenu à partir des pyrolyses de l'azoture de phényle 39, où on isole surtout l'azobenzène 45 (50-80 %). De même, la pyrolyse du v-triazolo [1,5-a] pyridine 38 donne 45 comme produit principal; 63 n'est isolé qu'en traces [13] [14].



Les pyridylcarbènes 61, 62 et 40 se réarrangent entre eux pour donner le même intermédiaire final, le phénylnitrène 42, précurseur de 63.

Les calculs thermochimiques de Wentrup [11] fournissent une explication satisfaisante. L'auteur a estimé les enthalpies de formation de différents intermédiaires et évalué les énergies d'activation par des cinétiques de décomposition. Les résultats permettent d'établir le profil d'énergie suivant :

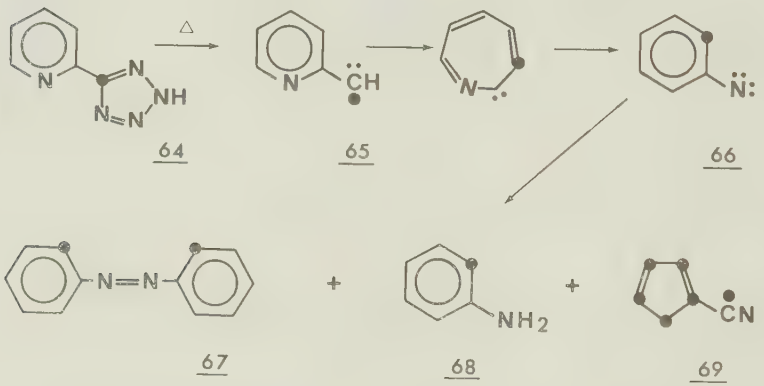


Profil d'Energie de C_6H_5N (valeurs en kcal/mol)

Le pyridylcarbène 40 formé à partir de 60 est activé chimiquement par une quantité d'énergie égale à la différence entre son enthalpie de formation ΔH_f^o et le sommet de la barrière d'activation pour la décomposition de 60. A basse pression, où les collisions sont rares, le phénylnitrène résultant 42 possède encore une grande partie de cette énergie, suffisamment pour se contracter en 63. Quand la pression est augmentée, cette activation chimique est perdue lors des collisions de 42 avec d'autres molécules. L'énergie nécessaire pour la contraction n'étant plus fournie, le rendement en cyanocyclopentadiène 63 baisse. C'est également le cas lorsque 42 est engendré à partir de 38 ou directement de l'azoture de phényle 39 : étant très faiblement activé, il ne peut se contracter et se dimérise alors en azobenzène 45.

1.5. Mécanisme de la contraction du phénylnitrène.

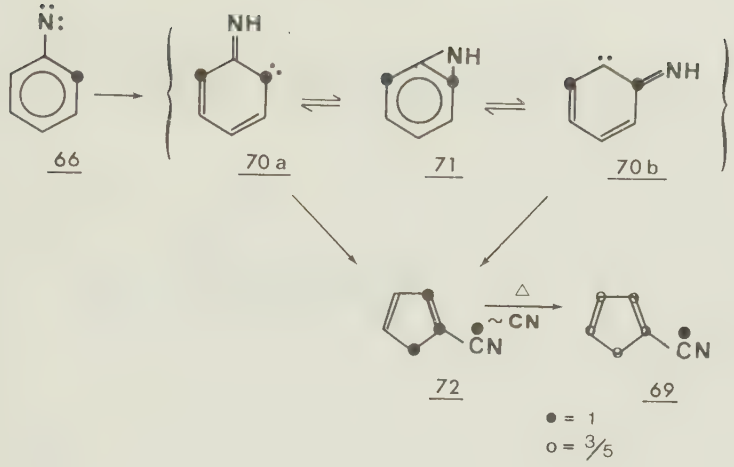
Thétaz et Wentrup [15] ont marqué et pyrolysé 64, précurseur du pyridyl-2 carbène-^{13}C 65 qui s'isomérise en phénylnitrène-^{13}C 66, comme il a été démontré plus haut. Les produits de réarrangement de 66, l'azobenzène 67 et l'aniline 68, sont marqués seulement en position ortho, preuve que 66 ne subit pas de "scrambling". Par contre, le cyanocyclopentadiène 69 est marqué sur toutes les positions du cycle et du groupe CN dans le rapport : CN/C_{cycle} : 1,7.



64 65 66

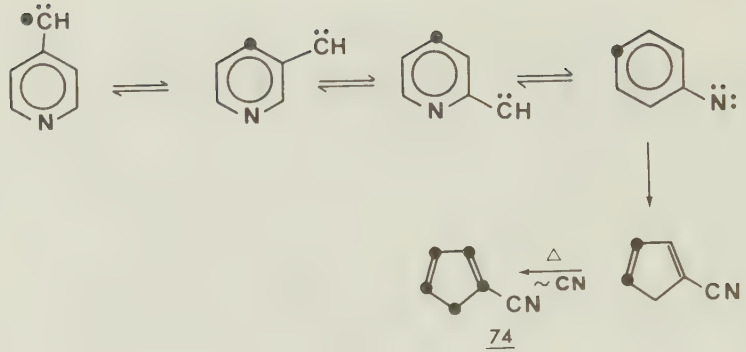
67 68 69

Sur la base de ces résultats, le mécanisme suivant a été établi : le phénylnitrène 66 s'isomérise via le 1H-benzazirine 71 en iminocyclohexadiénylidène 70a-b; ce dernier subit une contraction de cycle, semblable à un réarrangement de Wolff, en 72.



Le cyanocyclopentadiène formé 72 est activé chimiquement et le groupe CN subit une migration sigmatropique autour du cycle, ce qui explique le pourcentage de marquage. La contraction du phénylnitrène 66 n'est donc pas directe mais passe d'abord par l'intermédiaire de l'iminocarbène 70a-b.

Ce résultat est confirmé par un autre marquage [15], celui du pyridyl-4 carbène-^{13}C 73 : le cyanocyclopentadiène formé 74 ne porte cette fois-ci pas de marquage sur le groupe CN, conformément au mécanisme avancé plus haut.



74

1.6. But du travail.

Ce travail comporte plusieurs parties distinctes. Il s'agit :

- d'influencer la régiosélectivité des phényl pyridyl-2 et phényl pyridyl-4 carbènes par l'introduction de substituants à effets donneur ou attracteur d'électrons afin de comparer l'importance respective des effets nucléophile et électrophile dans les réarrangements des carbènes hétéroaromatiques. Les résultats seront discutés sur la base des interactions des orbitales σ-LUMO et p-HOMO du carbène et des cycles voisins. Dans le cas des phényl pyridyl-4 carbènes, la technique de marquage au carbone-13 est utilisée pour l'élucidation des mécanismes;

- d'examiner les réarrangements des pyrimidinylcarbènes et ceux de leurs homologues annelés, les quinazolinyl-carbènes;

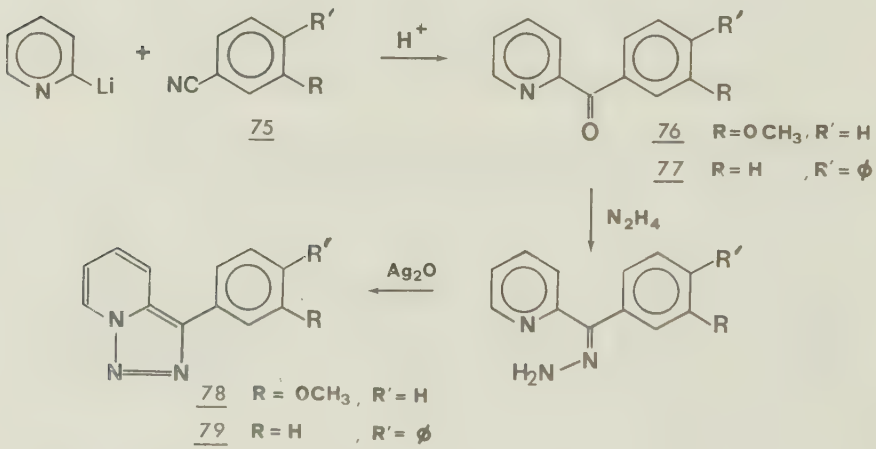
- d'examiner le réarrangement carbène-nitrène, en effectuant des pyrolyses des précurseurs des quinolyl-2 et isoquinolyl-1 carbènes, ainsi que ceux des naphtyl-1 et naphtyl-2 nitrènes.

2. PROPRIETES NUCLEOPHILES ET ELECTROPHILES DES CARBENES.

2.1. Réarrangements des phényl pyridyl-2 carbènes.

2.1.1. Synthèse et pyrolyse.

Les cétones 76 ou 77 sont préparées par réaction des benzonitriles substitués 75 avec le pyridyl-2 lithium d'après la méthode de French et Sears [16]. Elles sont transformées en leurs hydrazones qui sont ensuite oxydées en triazoles 78 ou 79 d'après la méthode de Boyer [17].



Les produits 76, 77, 78 et 79 sont nouveaux, leurs structures sont déterminées par leurs spectres de masse et infrarouge, ainsi que leurs microanalyses. Les hydrazones des cétones 76 et 77 se présentent sous la forme d'huiles visqueuses, impossibles à recristalliser; elles sont identifiées par leurs spectres de masse et directement utilisées pour la synthèse des triazoles 78 et 79.

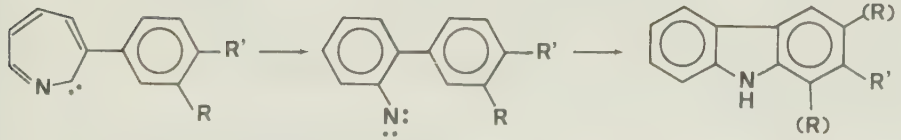
Les carbènes 80, engendrés par les pyrolyses des triazoles 78 ou 79, peuvent en principe se réarranger par trois voies :

1/ par expansion dans la pyridine et insertion dans la liaison 2,3 du cycle pour donner les carbazoles 81;

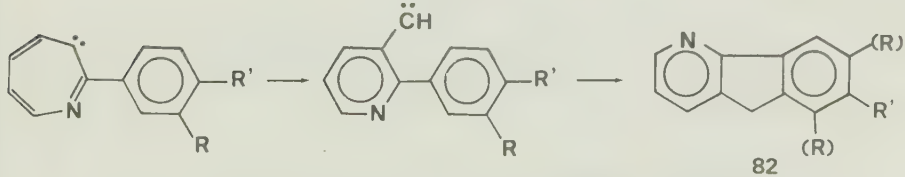
2/ par expansion dans la pyridine et insertion dans la liaison 1,2 pour donner les aza-4 fluorènes 82;

3/ par expansion et insertion dans le cycle benzénique pour donner soit 82 soit les pyrido[2,1-a]isoindoles 83.

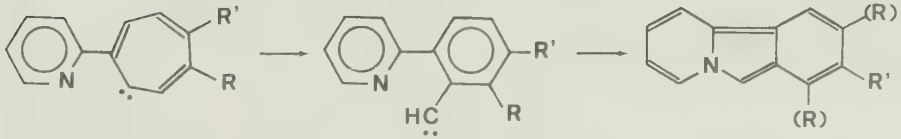
78 , 79 80



81



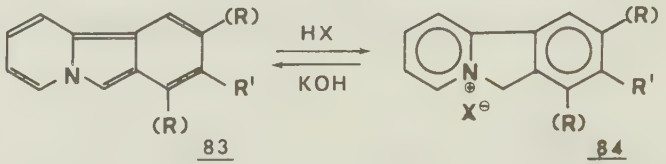
82



83

Pour l'identification des produits de pyrolyse, on a procédé comme suit :

Un spectre RMN du pyrolysat brut, solubilisé dans le CF_3COOD est fait. Les pyridoisoindoles 83 se protonent en milieu acide pour donner les sels 84 stables [18]. Ceux-ci sont caractérisés par un singulet à δ = 5-6 de leur groupe méthylène.



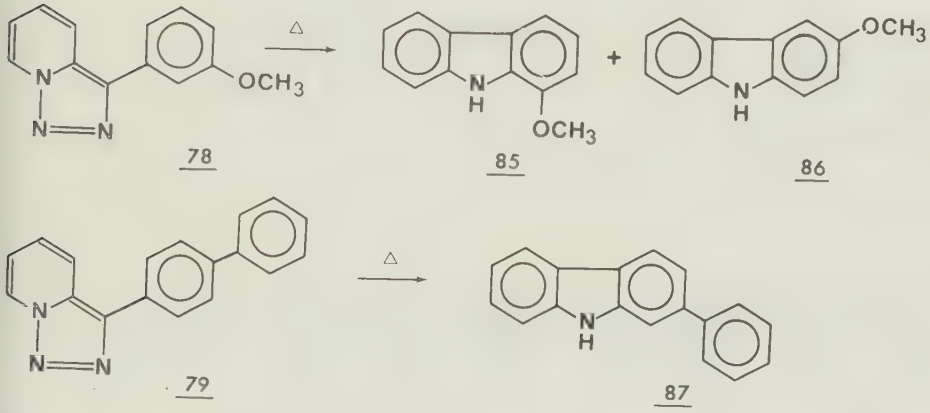
83 84

En basifiant une solution aqueuse de 84 avec des pastilles de potasse, on obtient 83 sous la forme d'un précipité jaune ou rouge, fortement coloré. La présence ou l'absence de 83 peut donc se détecter par une absorption à δ = 5-6 dans le CF_3COOD et un net changement de coloration lors d'un changement de pH [7].

Les aza-4 fluorènes 84 solubilisés dans le $CDCl_3$ se caractérisent par un singulet à δ = 3-4 de leur groupe méthylène. Les carbazoles 81 sont purifiés par chromatographie sur colonne et identifiés par leurs spectres et leurs points de fusion.

La pyrolyse du (m-méthoxyphényl)-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 78 à 400° et $500°/10^{-3}$ Torr donne un mélange de méthoxy-1 carbazole 85 (5,7 %) et de méthoxy-3 carbazole 86 (10,3 %).

Le phényl-2 carbazole 87 (84 %) est l'unique produit isolé de la pyrolyse du (biphénylyl-4)-3 v-triazolo[1,5-a] pyridine 79 à $400^{o}/10^{-3}$ Torr.

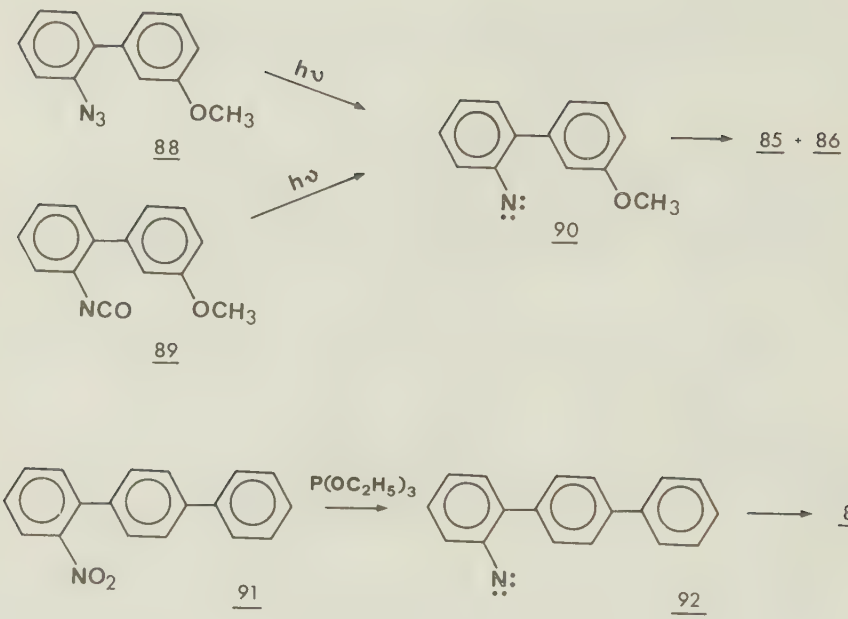


78 85 86

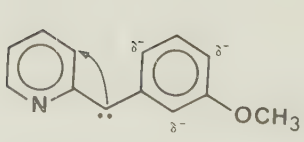
79 87

2.1.2. Discussion des résultats.

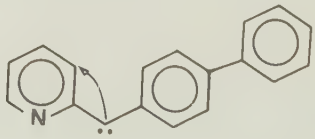
La littérature [19a-b] indique que les photolyses de l'azoture de (méthoxy-3' biphénylyle)-2 88 et de l'isocyanate de (méthoxy-3' biphénylyle)-2 89, précurseurs du nitrène 90 donnent 85 et 86 en bon rendement (30-90 %). De même, 87 peut être obtenu par réduction du nitro-2 p-terphényle 91 avec le phosphite de triéthyle[20a], réaction passant par l'intermédiaire du nitrène 92 [20b-c].



Ceci indique que les carbazoles 85, 86 et 87 sont bien obtenus selon la voie 1/ du réarrangement du carbène 80 (p. 23).



93



94

Dans le carbène 93, le groupe méthoxy par son effet donneur d'électrons augmente la densité de charges négatives des positions 2 et 6, ortho du carbène, du cycle benzénique. L'interaction p-HOMO avec ces positions doit être favorisée. Cependant, l'expansion se fait entièrement dans la pyridine. On peut en déduire que l'interaction de l'orbitale p du carbène avec les HOMO des cycles voisins est moins importante que l'interaction σ-LUMO : le carbène se comporte moins comme un électrophile que comme un nucléophile. La présence d'un groupe donneur d'électrons sur le benzène ne favorisant pas l'interaction σ-LUMO du carbène avec ce cycle, l'expansion se fait dans la pyridine.

Le carbène 94 se réarrange également par expansion dans la pyridine. Sa régiosélectivité sera discutée en même temps que celle du biphénylyl-4 pyridyl-4 carbène 126 (p. 51).

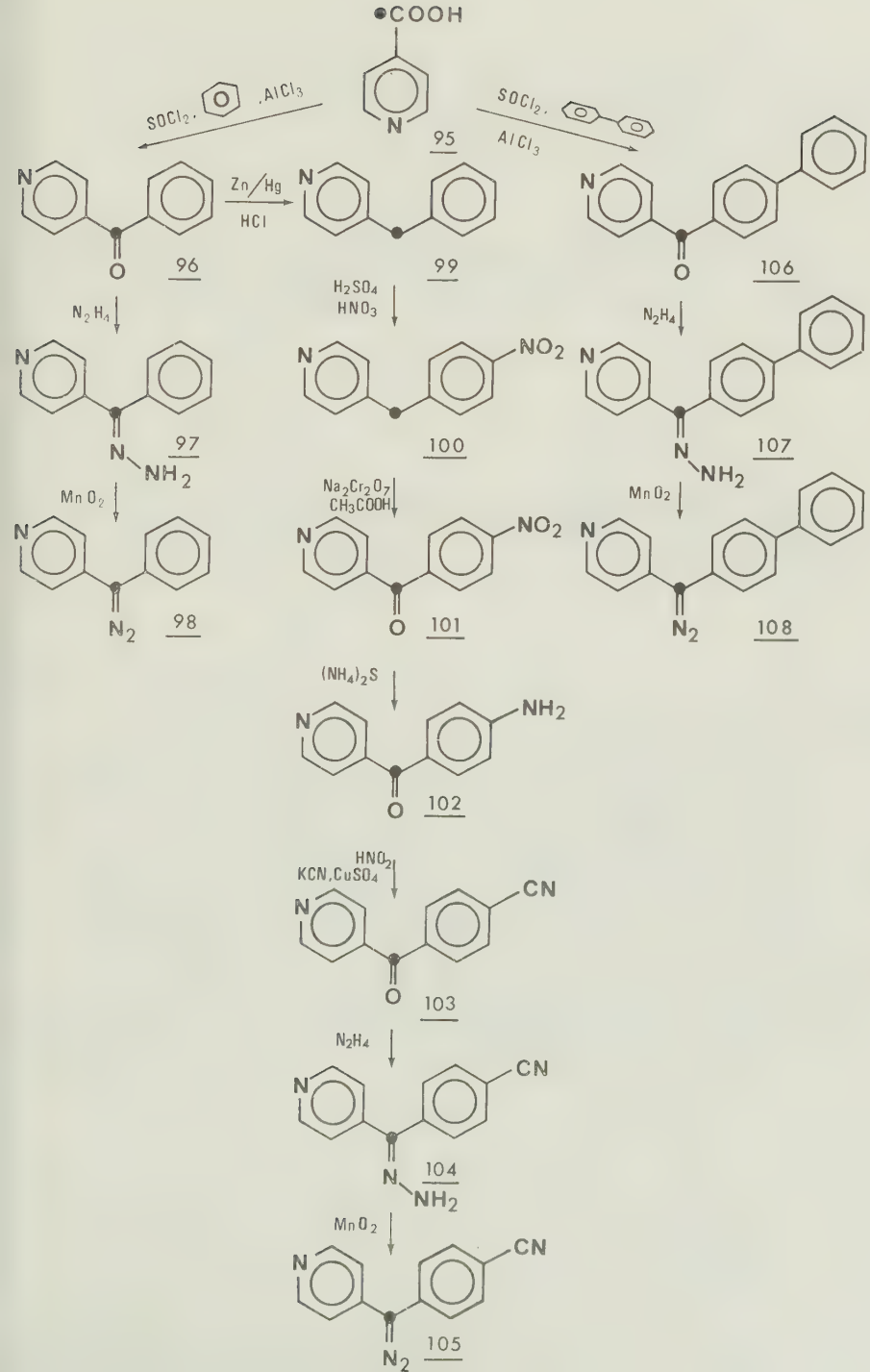
2.2. Réarrangements des phényl pyridyl-4 carbènes.

2.2.1. Synthèse des précurseurs et d'un produit de référence.

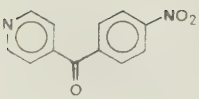
L'acide isonicotinique carbonyl-^{13}C 95 est obtenu par carbonatation du pyridyl-4 lithium à partir du carbonate de barium enrichi à 91,8 % en atome-^{13}C de la même manière que l'acide nicotinique carbonyl-^{13}C [7]. Les synthèses des phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 98, biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 108 et p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105 sont représentées sur le schéma réactionnel de la page suivante, chaque synthèse étant préalablement mise au point avec des produits non marqués.

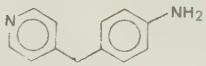
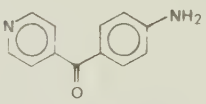
Le chlorure de l'acide isonicotinique-^{13}C 95 réagit avec le benzène et le biphényle pour donner les cétones 96 et 106 [21] respectivement, qui sont ensuite transformées en leurs hydrazones 97 et 107. Ces dernières sont oxydées en diazométhanes 98 et 108 [22] par le dioxyde de manganèse.

La synthèse du précurseur 105 est plus longue. Une réduction selon Clemmensen de 96 donne la benzyl-4 pyridine 99 [64] qui est transformée en (p-nitrobenzyl)-4 pyridine 100 [62]. Cette dernière est oxydée par le bichromate de sodium en (p-nitrobenzoyl)-4 pyridine 101. La réduction de 101 a posé quelques problèmes. Les essais avec des réactifs de réduction classiques (poudre de fer - acide acétique; chlorure d'étain (II) - acide chlorhydrique) donnent soit un mélange de (p-aminobenzoyl)-4 pyridine 102 et de (p-aminobenzyl)-4 pyridine, soit quantitativement ce dernier produit. En utilisant un réducteur plus sélectif, le sulfure d'ammonium, on a pu obtenir 102 avec un rendement de 83 % [63]. (Les essais de réduction de 101 sont reportés sur la page 30). La (p-cyanophényl)-4 pyridine 103 est ensuite obtenue de 102 par une réaction de Sandmeyer.

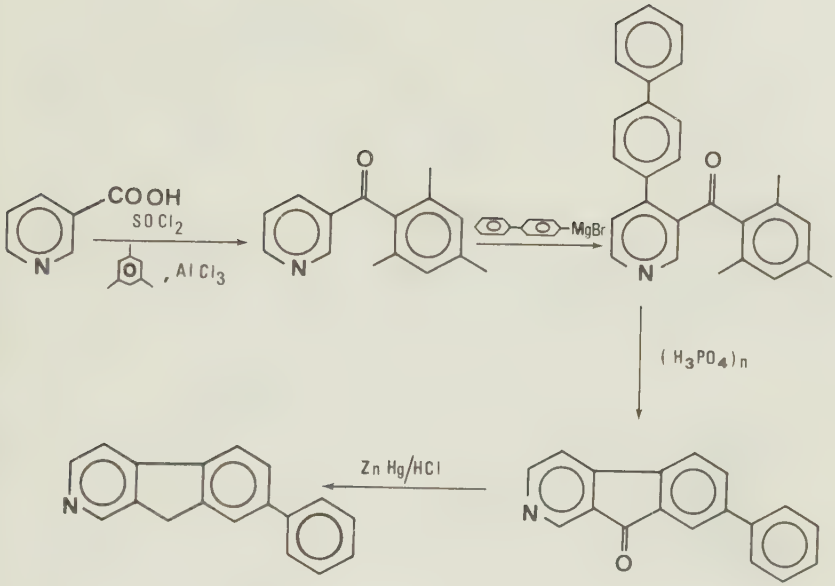

COOH
N
95
SOCl2, AlCl3
SOCl2, AlCl3
Zn/Hg
HCl
96
99
106
N2H4
H2SO4
HNO3
NO2
97
100
107
NH2
MnO2
Na2Cr2O7
CH3COOH
98
101
108
N2
O
(NH4)2S
NH2
102
HNO2
KCN, CuSO4
CN
103
104
105

Les produits non marqués 103, 104, 105, 107 et 108 sont nouveaux. Ils sont identifiés par leurs spectres de masse et infrarouge, ainsi que leurs microanalyses.



Conditions de réaction	Rendements	
		
$Fe - CH_3COOH$ reflux	env. 60 %	env. 20 %
$SnCl_2 - HCl$ reflux	env. 80 %	< 5 %
$(NH_4)_2S - EtOH$ reflux	---	83 %

Les pyrolyses des diazométhanes 98 et 105 non marqués donnent les aza-2 fluorène 116 et cyano-7 aza-2 fluorène 121, avec d'assez bons rendements : 60 % et 33 % respectivement. Par contre, le phényl-7 aza-2 fluorène 119 n'est pas obtenu en quantité suffisante (8-12 %) par pyrolyse de 108 pour une identification complète : le diazométhane 108 étant très faiblement volatil, sa décomposition en azine correspondante par chauffage est particulièrement importante. Pour cette raison, 119 a été synthétisé en quatre étapes à partir de l'acide nicotinique [22] d'après une application de la méthode de Fuson [23] : (voir p. 31).



119

119 obtenu par synthèse est identique au produit isolé de la pyrolyse de 108 non marqué (points de fusion, spectres de masse et infrarouge identiques). Les azafluorènes 119 et 121 sont des produits nouveaux, leurs structures sont confirmées par leurs constantes spectroscopiques et leurs microanalyses.

Les spectres RMN de l'aza-2 fluorène 116, phényl-7 aza-2 fluorène 119 et cyano-7 aza-2 fluorène 121 sont représentés sur la figure 1.

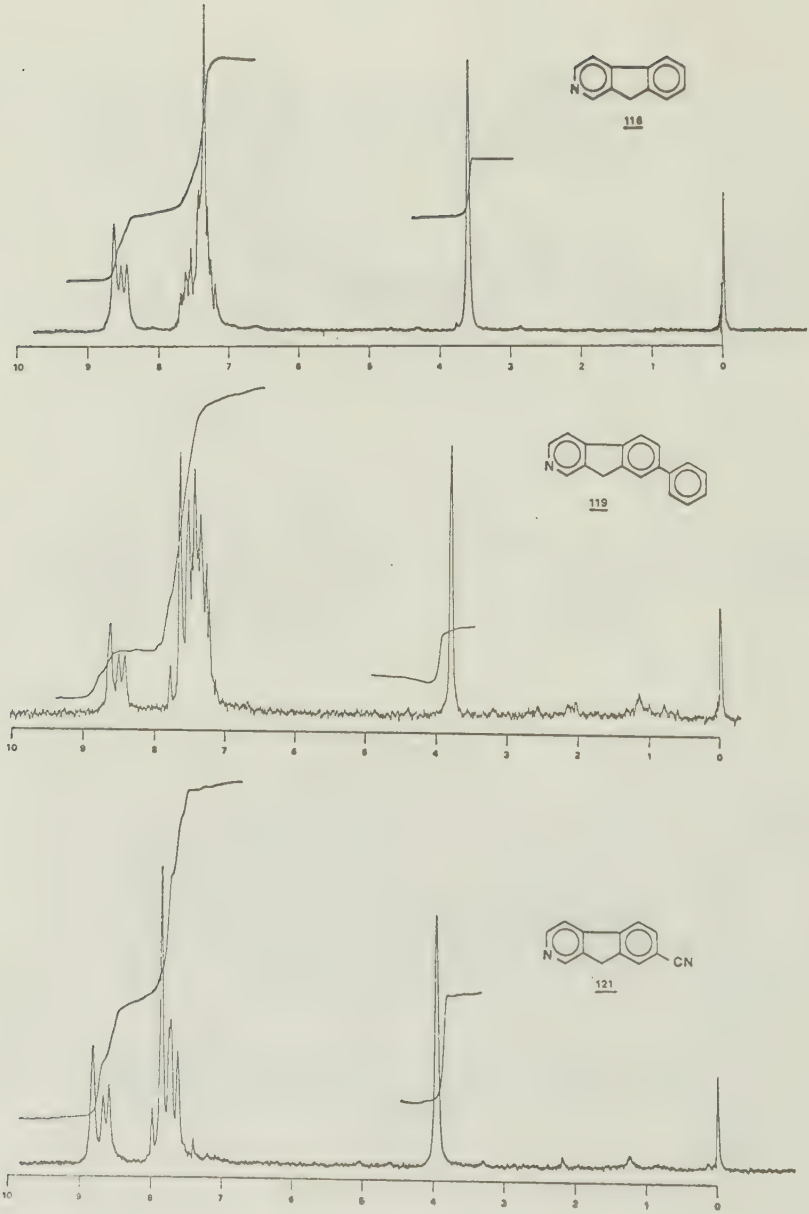


Figure 1 : Spectres RMN de l'aza-2 fluorène 116, du phényl-7 aza-fluorène 119 et du cyano-7 aza-2 fluorène 121 (solvant : $CDCl_3$).

Ils présentent les mêmes caractéristiques. On distingue :

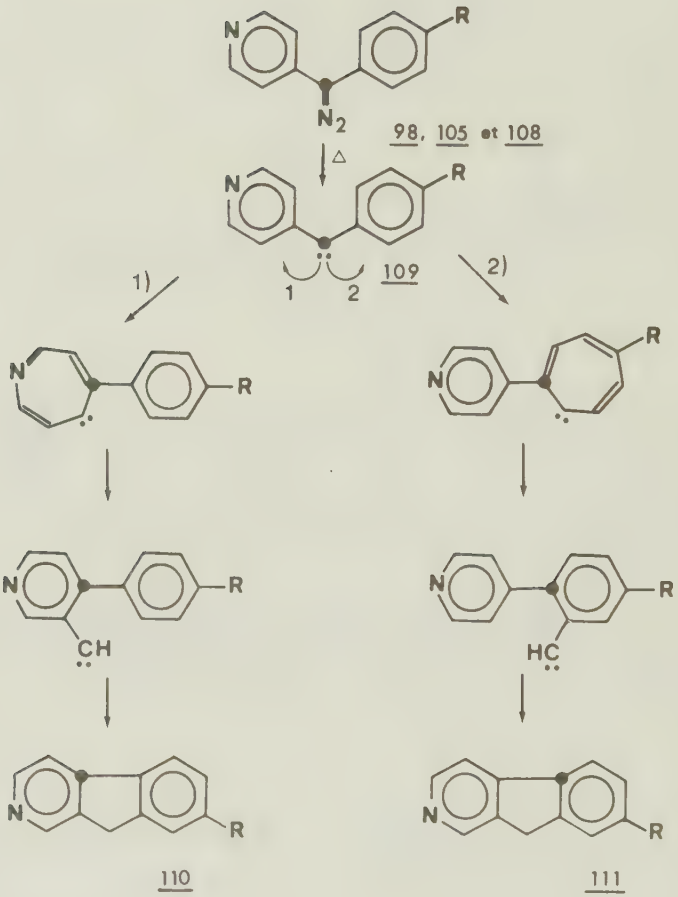
. deux protons pyridiniques : H (C-1,s), H (C-3,d, J = 5Hz). C'est la même valeur que celle de la constante de couplage moyenne des deux protons en position 2 et 3 de la pyridine [24a];

. un multiplet dû à l'absorption de H (C-4) et des autres protons aromatiques;

. enfin, le singulet de C-9 qui est progressivement déblindé par des substituants électronégatifs Ø et CN : δ = 3,65 (116); 3,80 (119) et 3,98 (121).

Les carbènes 109, formés à partir des pyrolyses de 98, 105 et 108, peuvent se réarranger de deux manières : par expansion dans la pyridine (voie 1) ou par expansion dans le benzène (voie 2). On distingue les aza-2 fluorènes formés 110 et 111 par la position de leurs marquages (voir p. 34).

Une analyse détaillée de leurs spectres de résonance magnétique nucléaire de carbone-13 est donc essentielle pour l'élucidation des mécanismes de réarrangement.


N
R
N2
98, 105 et 108
Δ
109
1
2
1)
2)
CH
HC
110
111

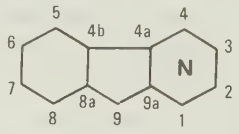
2.2.2. Analyse des spectres RMC de l'aza-2 fluorène, du phényl-7 aza-2 fluorène et du cyano-7 aza-2 fluorène.

Spectre RMC de l'aza-2 fluorène.

On prend deux spectres RMC de l'aza-2 fluorène 116, en utilisant les techniques de découplage à bande large et de découplage "off resonance". Le premier spectre donne les déplacements chimiques δ, le deuxième permet de distinguer les carbones secondaires, tertiaires et quaternaires grâce aux renseignements fournis par les couplages C-H. On obtient les valeurs suivantes de déplacements chimiques :

δ = 147,9 (qua); 146,7 (tert); 145,2 (tert); 142,9 (qua); 138,2 (qua); 136,9 (qua); 128,0 (tert); 126,0 (tert); 124,3 (tert); 120,3 (tert); 113,6 (tert); 33,8 (sec).

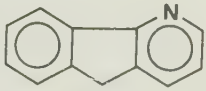
L'attribution des pics se fait par comparaison du spectre RMC de l'aza-2 fluorène 116 avec ceux de ses isomères, les aza-1, -3, -4 fluorènes 113, 114 et 115 [7]. La molécule d'azafluorène sera notée comme suit :



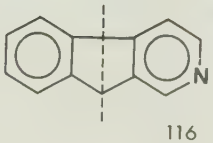
112

113

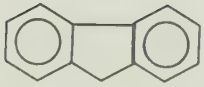
114



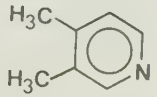
115



116



117



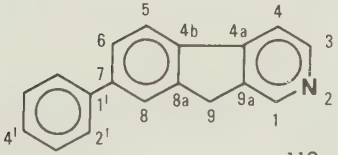
118

On peut s'attendre à ce que les déplacements chimiques des carbones de la "partie benzénique" de 116 soient semblables ou voisins de ceux de leurs homologues dans 113, 114 et 115. En effet, les carbones quaternaires C-4b et C-8a ont des déplacements chimiques qui varient très peu dans toute la série 113-115. De même pour les carbones tertiaires C-5, C-8 et le couple C-6 et C-7; ces derniers ne peuvent être attribués individuellement, leurs positions sur le cycle n'étant pas assez différenciées. Le pic correspondant à C-9, seul carbone secondaire de la molécule, est facilement reconnaissable. Tous ces déplacements chimiques ne sont pas sensiblement différents de ceux des carbones correspondants dans le fluorène 117 [24b]. C'est la preuve que l'introduction de l'hétéroatome N ne modifie pas les absorptions des carbones de la "moitié benzénique" de la molécule d'azafluorène.

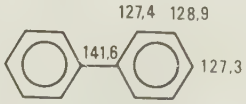
Par contre, la position de l'hétéroatome est d'une grande importance pour les absorptions de la "partie pyridinique". C-1 et C-3 en position ortho de l'azote dans 116 sont déblindés; δ(C-1) et δ(C-3) sont à comparer avec δ(C-2) dans 113 et 114, δ(C-4) dans 114 et δ(C-3) dans 115. δ(C-1) et δ(C-3) ont des valeurs trop proches pour qu'on puisse les différencier. C-4 en position méta de l'azote dans 116 est à champ fort : les positions correspondantes sont C-3 dans 113, C-1 dans 114 et C-2 dans 115. δ(C-9a) dans 116 est à comparer avec δ(C-9a) dans 115. C-4a dans 116, carbone quaternaire en para de l'azote, n'a pas d'homologue dans la série 113-115. En assimilant l'aza-2 fluorène 116 à la diméthyl-3,4 pyridine 118, on peut comparer le déplacement chimique de C-4a à celui du carbone en para de l'azote dans 118 [24b].

Les résultats de ces corrélations sont reportés sur le tableau 1. Les attributions pour les déplacements chimiques des carbones de l'aza-2 fluorène 116 sont réunies sur le tableau 2 (p. 41), le spectre RMC de 116 en abondance naturelle est représenté sur la figure 2 (p. 44).

Spectre RMC du phényl-7 aza-2 fluorène.



119



120

Le spectre RMC du phényl-7 aza-2 fluorène 119 peut être considéré comme une combinaison des spectres de l'aza-2 fluorène 116 et du biphényle 120 [24c].

En effet, sauf pour C-7, position de rattachement du substituant phényle, les déplacements chimiques de C-1 à C-9a ne diffèrent pas significativement de ceux des positions correspondantes dans la molécule non substituée 116. δ(C-1') et δ(C-7) (142,3 ou 140,7 ppm) sont proches du des carbones quaternaires dans le biphényle (141,6 ppm). C-2' et C-3' se distinguent par la hauteur de leurs pics; δ(C-2') et δ(C-3') (respectivement 127,0 et 128,7 ppm) correspondent aux absorptions des carbones ortho et méta dans 120 (127,4 et 128,9 ppm). δ(C-4') (126,2 ou 127,4 ppm) correspond au pic du carbone en position para dans 120 (127,3 ppm).
Les attributions des absorptions des carbones dans 119 sont reportées sur le tableau 3 (p. 42).

Carbone	δ mesuré	δ attribué par corrélation
4a	147,9	145,3[d]
1 ou 3	146,7	146,6[a] - 146,4[b] - 141,1[b] - 146,9[c]
3 ou 1	145,2	
8a	142,9	140,4[a] - 141,4[b] - 142,5[c]
4b	138,2	138,3[a] - 138,1[b] - 139,9[c]
9a	136,9	135,7[c]
6 ou 7	128,0	126,0 ou 126,8[a] - 126,6 ou 127,3[b] - 125,9 ou 127,5[c]
7 ou 6	126,0	
8	124,3	124,4[a] - 120,0 ou 124,6[b] - 119,8 ou 124,0[c]
5	120,3	119,8[a] - 120,0[b] - 119,8[c]
4	113,6	120,7[a] - 120,0 ou 124,6[b] - 119,8 ou 124,0[c]
9	33,8	38,5[a] - 36,9[b] - 33,6[c]

a/ par corrélation avec les δ des carbones de l'aza-1 fluorène 113

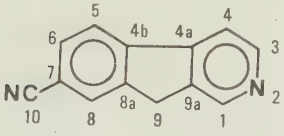
b/ par corrélation avec les δ des carbones de l'aza-3 fluorène 114

c/ par corrélation avec les δ des carbones de l'aza-4 fluorène 115

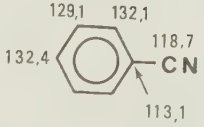
d/ par corrélation avec les δ des carbones de la diméthyl-3,4 pyridine 118

Tableau 1 : Attribution des pics du spectre RMC de l'aza-2 fluorène 116 (cf p. 36)

Spectre RMC du cyano-7 aza-2 fluorène.



121



122

Le spectre RMC du cyano-7 aza-2 fluorène 121 est une combinaison des spectres de l'aza-2 fluorène 116 et du benzonitrile 122 [24c].

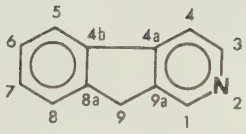
La "partie pyridinique" de 121 est peu affectée par la substitution et C-1, C-3, C-4, C-4a et C-9a ont des déplacements chimiques proches de ceux des mêmes positions dans 116. δ(C-5), δ(C-6) et δ(C-8) correspondent aux δ des positions méta et ortho de 122. C-4b dans 121 est plus déblindé que dans 116 ou 119, dû à l'influence du groupe CN. Cette influence est encore plus nette sur le déplacement chimique de C-7 qui est à champ nettement élevé (112,0 ppm), comparable à la position correspondante dans 122. Le carbone (C-10) du groupe CN dans 121 absorbe exactement à la même valeur (118,7 ppm) que dans 122. Il est aisément reconnaissable grâce à sa faible intensité, le temps de relaxation des nitriles étant très grand.

Les attributions des pics de 121 sont reportés dans le tableau 4 (p. 43).

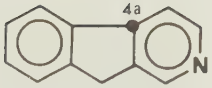
La connaissance des déplacements chimiques des carbones C-4a et C-4b dans 116, 119 et 121 est d'une importance primordiale pour l'étude des mécanismes de réarrangement des phényl pyridyl-4 carbènes. Leur attribution ne fait pas de doute puisque dans les spectres RMC des produits marqués, on retrouvera chaque fois deux pics de carbone quaternaire

de déplacement chimique identique aux valeurs assignées à C-4a et C-4b. Alors que δ(C-4a) dans 116, 119 et 121 varie peu, δ(C-4b) dépend de la nature du substituant en position 7. δ(C-4b) dans 121 est nettement déblindé par rapport au δ de la même position dans 116 ou 119. Par contre, selon la position de l'hétéroatome, δ(C-4a) varie dans de larges intervalles dans la série des aza-fluorènes 113, 114, 115 et 116 [7].

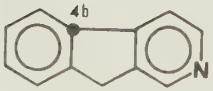
Les spectres RMC de l'aza-2 fluorène 116, du phényl-7 aza-2 fluorène 119 et du cyano-7 aza-2 fluorène 121 sont représentés sur les figures 2, 3 et 4 (p. 44, 45 et 46).



116



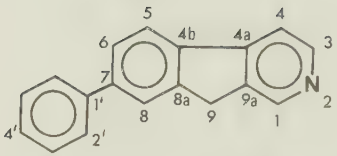
+ 124



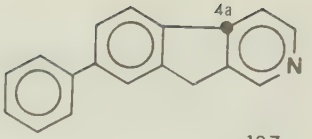
125

δ_{TMS} (ppm) Spectre de 116	Type de carbone	Attribution carbone n°	δ_{TMS} (ppm) Spectre de 124 + 125
147,9	qua	4a	147,9
146,7	tert	1 (3)	
145,2	tert	3 (1)	
142,9	qua	8a	
138,2	qua	4b	138,2
136,9	qua	9a	
128,0	tert	6 (7)	
126,0	tert	7 (6)	
124,3	tert	8	
120,3	tert	5	
113,6	tert	4	
33,8	sec	9	

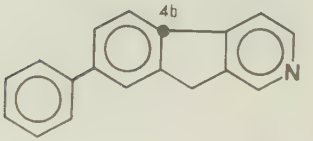
Tableau 2 : Spectre RMC de l'aza-2 fluorène en abondance naturelle 116 et marqué au ^{13}C 124 + 125



119



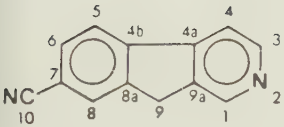
+ 127



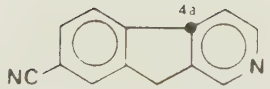
128

δ_{TMS} (ppm) Spectre de 119	Type de carbone	Attribution carbone n°	δ_{TMS} (ppm) Spectres de 127 + 128
148,8	qua	4a	148,8
147,6	tert	1 (3)	
146,0	tert	3 (1)	
144,6	qua	(8a)	
142,3	qua	7 (1')	
140,7	qua	1' (7)	
138,3	qua	4b	138,3
138,0	qua	9a	
128,7	tert	3'	
127,4	tert	4' (6)	
127,0	tert	2'	
126,2	tert	6 (4')	
123,9	tert	8	
121,5	tert	5	
114,6	tert	4	
34,6	sec	9	

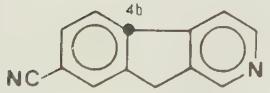
Tableau 3 : Spectre RMC du phényl-7 aza-2 fluorène en abondance naturelle 119 et marqué au ^{13}C 127 + 128



121



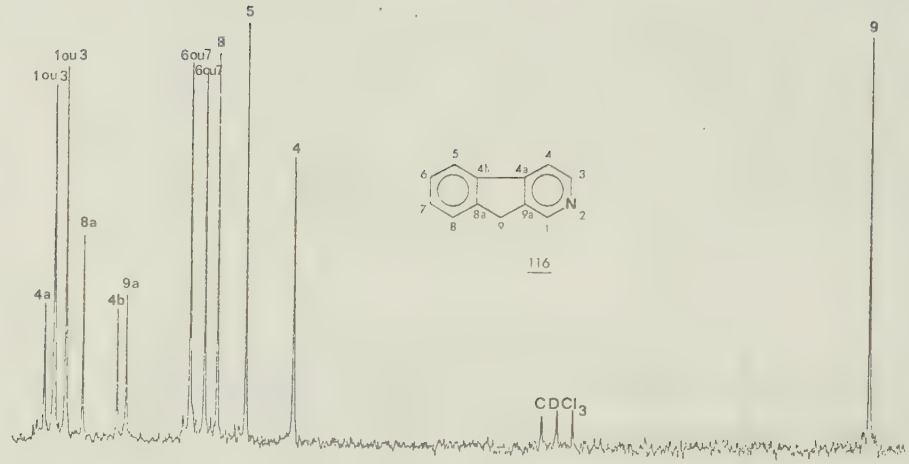
+ 130



131

δ_{TMS} (ppm) Spectre de 121	Type de carbone	Attribution carbone n°	δ_{TMS} (ppm) Spectre de 130 + 131
148,0	tert	1 (3)	
147,0	qua	4a	147,0
146,7	tert	3 (1)	
144,2	qua	8a	
143,5	qua	4b	143,5
138,1	qua	9a	
131,1	tert	6 (8)	
128,9	tert	8 (6)	
121,8	tert	5	
118,7	qua	10	
115,2	tert	4	
112,0	qua	7	
34,8	sec	9	

Tableau 4 : Spectre RMC du cyano-7 aza-2 fluorène en abondance naturelle 121 et marqué au ^{13}C 130 + 131



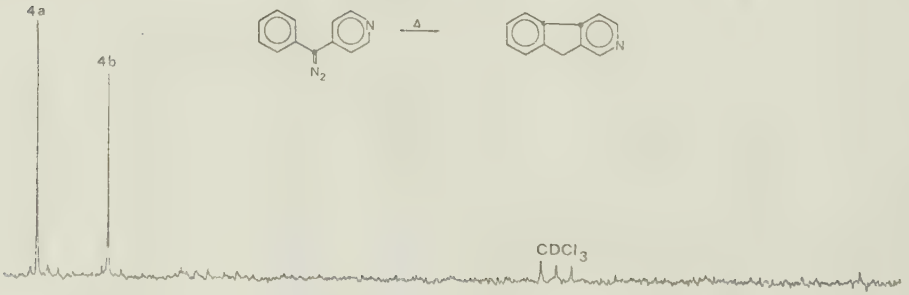


Figure 2 : Spectres RMC de

a/ l'aza-2 fluorène non marqué 116

b/ l'aza-2 fluorène isolé de la pyrolyse du phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C à $500^{o}/10^{-3}$ Torr.

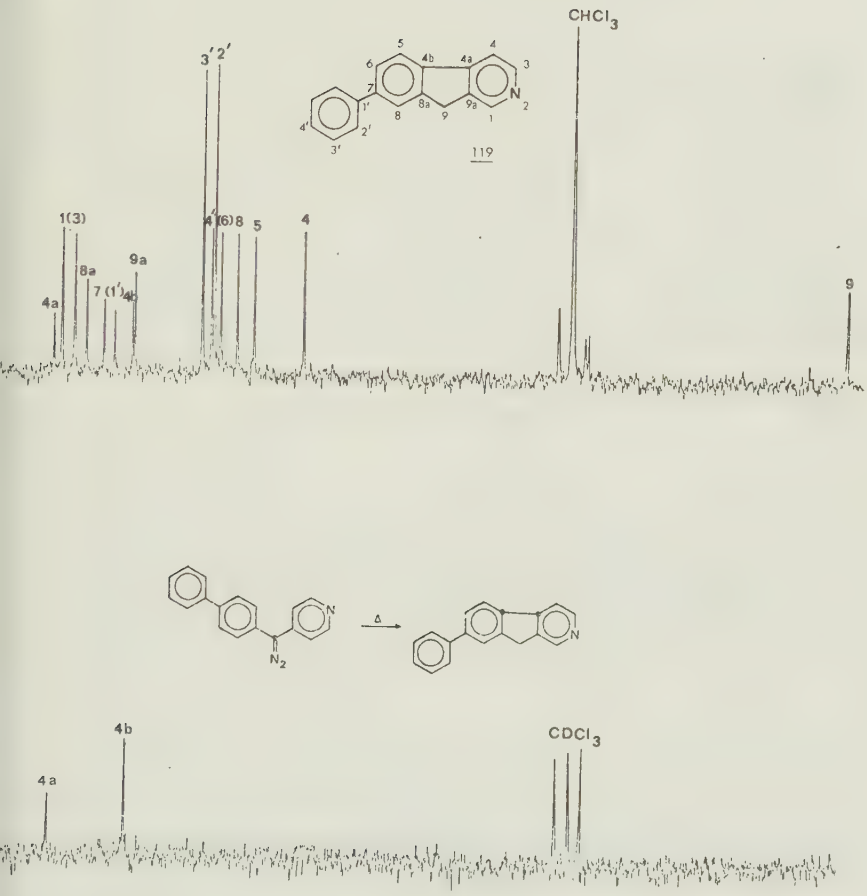
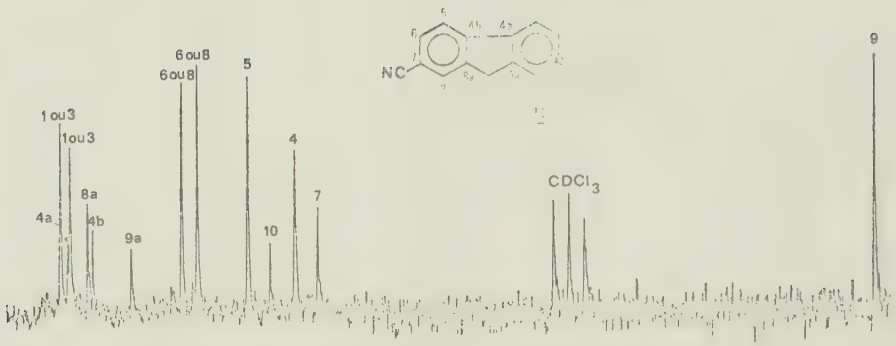


Figure 3 : Spectres RMC du

a/ phényl-7 aza-2 fluorène non marqué 119

b/ du phényl-7 aza-2 fluorène isolé de la pyrolyse du biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C à 400°/ 5.10^{-5}Torr.



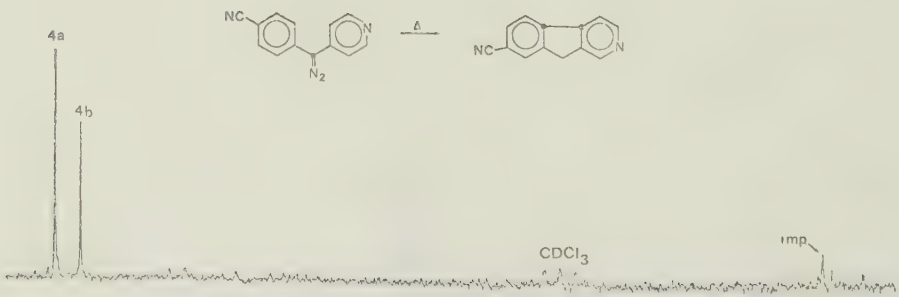
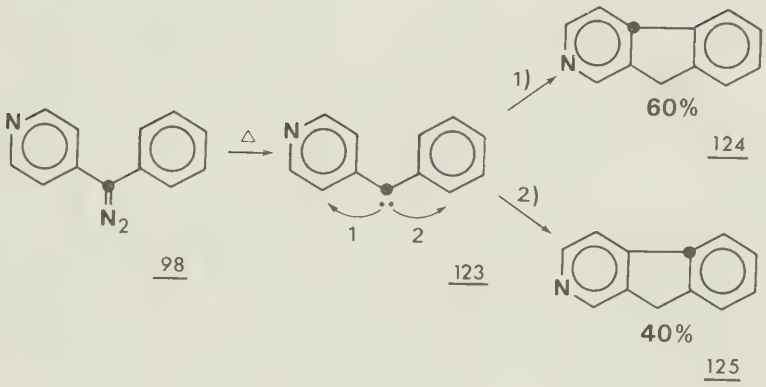


Figure 4 : Spectres RMC du

a/ cyano-7 aza-2 fluorène non marqué 121

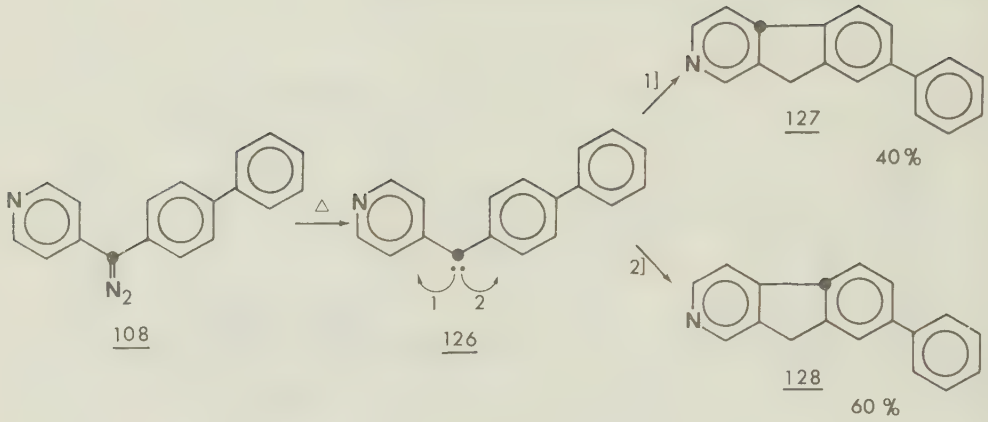
b/ cyano-7 aza-2 fluorène isolé de la pyrolyse du p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C à $400^{o}/10^{-3}$ Torr.

2.2.3. Résultats des marquages et discussions.



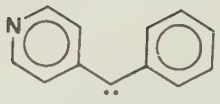
Le spectre RMC de l'aza-2 fluorène marqué 124 + 125 isolé de la pyrolyse de 98 montre deux pics à δ = 147,9 et 138,2 ppm, correspondants aux carbones C-4a et C-4b, dans le rapport env. 60:40 (50:50 dans le spectre RMC de l'aza-2 fluorène non marqué 116) (cf fig. 2 p. 44).

L'expansion du carbène dans la pyridine est donc légèrement plus rapide que dans le benzène. La position 4 de la pyridine, dont le coefficient LUMO est grand, subit l'attaque nucléophile de l'orbitale σ du carbène. L'interaction électrophile p-HOMO se fait sur la position 3, la moins pauvre en électrons du cycle.

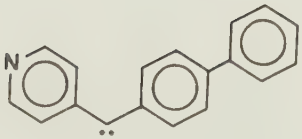


La pyrolyse de 108 donne le phényl-7 aza-2 fluorène 127 + 128 marqué dans la proportion C-4a:C-4b env. 40:60 (50:50 dans le spectre RMC du phényl-7 aza-2 fluorène non marqué 119) (voir fig. 3, p. 45). L'expansion se fait de préférence dans le biphényle.

Cette analyse de spectre RMC est confirmée par la spectroscopie de masse. Les spectres de masse des fluorénones et azafluorénones montrent une perte de CO et une fragmentation en benzynes [7]. Le spectre de masse du phényl-7 aza-2 fluorénone non marqué (voir partie expérimentale) montre trois fragments à m/e = 150, 151 et 152, ce dernier correspondant à l'ion moléculaire du phénylbenzyne. Les azafluorènes marqués 127+128 sont oxydés par l'air en azafluorénones correspondantes dont le spectre de masse montre trois fragments à m/e = 151, 152 et 153, indiquant par là le marquage de la position 4b de la "partie biphénylique" de la molécule.

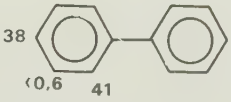


123



126

Alors que les propriétés électroniques du cycle pyridinique sont les mêmes dans 123 et 126, la partie benzénique dans 126 a une LUMO de basse énergie avec un grand coefficient en para, position d'attache du carbène (pour une revue des indices de réactivité théoriques, voir Streitwieser [25]). Les positions méta du biphényle ont des indices de réactivité identiques ou plus bas que ceux du benzène. Les facteurs de vitesse partielle, mesurés pour la nitration du biphényle (par rapport au benzène) indiquent que les positions méta sont moins réactives que dans le benzène, pour les réactions de substitution électrophile :

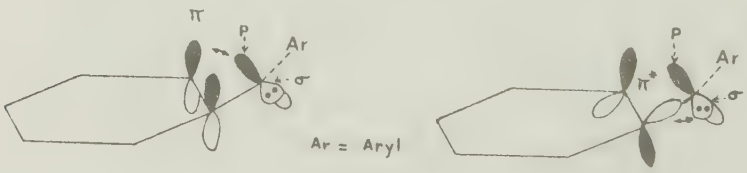


Le carbène 126 constitue un moyen pour comparer l'importance respective des interactions p-HOMO et σ-LUMO. Si l'interaction électrophile entre l'orbitale p du carbène et les positions ortho sur le cycle était prédominante, le carbène 126 devrait réagir de la même manière que 123, c'est-à-dire par une expansion favorisée ($\geqslant$ 60 %) dans la pyridine et donc défavorisée ($\leqslant$ 40 %) dans le benzène. A

l'inverse, si l'interaction nucléophile σ-LUMO était plus importante, l'expansion vers le côté benzénique devrait être plus prononcée dans 126 que dans 123. Les résultats expérimentaux indiquent donc la prédominance de l'interaction nucléophile σ-LUMO dans l'ensemble synergique des effets électrophile et nucléophile des carbènes hétéroaromatiques.

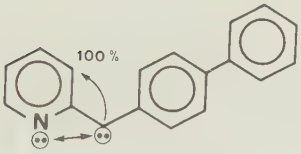
Ce résultat rejoint l'observation faite à propos du réarrangement du m-méthoxyphényl pyridyl-2 carbène 93. En effet, dans 93 l'interaction p-HOMO entre le carbène et le cycle benzénique est favorisée par la position du groupe méthoxy et cependant l'expansion se fait uniquement dans la pyridine. La sélectivité de 93 montre déjà que l'effet électrophile n'est pas déterminant.

Les calculs de chimie quantique ("Extended Hückel" et CNDO/2) sont en accord avec l'hypothèse que les arylcarbènes et nitrènes réagissent comme nucléophiles (par l'interaction σ-LUMO) [26]. Les deux méthodes indiquent que le carbène ou nitrène va sortir du plan du cycle durant l'expansion. Un modèle moléculaire montre que le recouvrement de l'orbitale vide p du carbène avec une orbitale p_π du cycle lors du mouvement hors du plan du carbène s'accompagne nécessairement d'une interaction entre l'orbitale σ du carbène et une orbitale antiliante π^* du cycle :

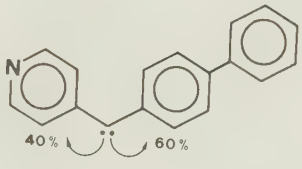


Interaction p-π Interaction σ-π^*

Il reste maintenant à expliquer la différence de sélectivité des carbènes 94 et 126.



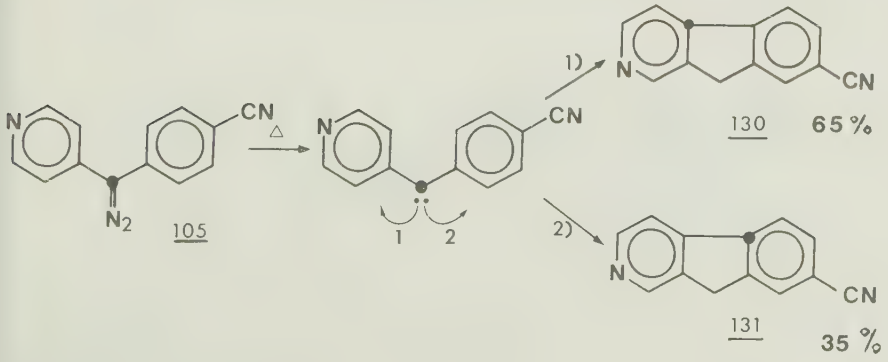
94



126

94 réagit exclusivement par expansion dans la pyridine (p. 24 - 27). Il est probable que l'effet de repoussement entre la paire libre de l'azote et le doublet d'électrons σ du carbène place ce dernier dans une conformation particulière, favorable à une interaction avec la liaison 2,3 de la pyridine. Par conséquent, tous les aryl pyridyl-2 carbènes s'expandent préférentiellement dans le cycle pyridinique, sauf dans le cas du naphtyl-2 pyridyl-2 carbène 36 (p. 10).

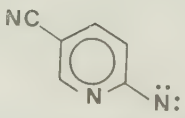
L'importance de l'interaction σ-LUMO étant établie, on peut supposer que l'introduction d'un substituant attracteur d'électrons sur le cycle benzénique va abaisser suffisamment les niveaux d'énergie des LUMO du benzène et accentuer l'expansion du carbène vers ce cycle :



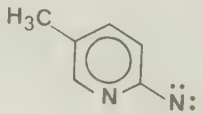
L'analyse du spectre RMC du cyano-7 aza-2 fluorène marqué 130+131, isolé de la pyrolyse de 105 montre deux pics de marquage à δ = 147,0 ppm (C-4a) et 143,5 ppm (C-4b) dans le rapport C-4a:C-4b env. 65:35 (50:50 dans le cyano-7 aza-2 fluorène non marqué 121) (voir fig. 4, p. 46). La distribution du marquage est à peu près la même que dans l'aza-2 fluorène marqué 124+125. L'introduction du groupe CN n'a guère modifié la sélectivité du carbène 129 par rapport au carbène non substitué 123.

Ceci peut être dû au fait que la LUMO du groupe cyano est essentiellement localisée sur le substituant et que le coefficient de la LUMO dans la position d'attachement du carbène est petit, si l'on considère comme modèle les densités d'électrons dans l'anion radical du benzonitrile [27]. De plus, ce groupe désactive toutes les positions du cycle pour une substitution électrophile. Ces deux effets combinés font que l'expansion du carbène 129 est légèrement plus prononcée dans la pyridine que celle du carbène non substitué 123.

Il est intéressant de noter le même effet désactivant du groupe CN chez le p-cyanophényl pyridyl-2 carbène qui se réarrange exclusivement par expansion dans la pyridine [7]. Il est également reporté qu'un groupe CN en para peut décélérer une expansion de cycle : le nitrène 132 s'expand tout au plus à 16 %, contre 32 % d'expansion pour le nitrène 133 [14][28].



132

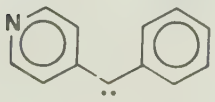


133

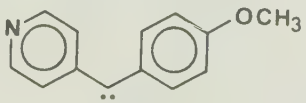
2.3. Conclusions.

Le fait que le m-méthoxyphényl pyridyl-2 carbène 93 s'expand entièrement dans la pyridine, malgré l'activation des positions benzéniques en ortho du carbène par le substituant, implique que l'interaction électrophile p-HOMO n'est pas déterminante. Le biphénylyl-4 pyridyl-4 carbène 126 se réarrange par expansion dans les deux cycles, avec prédominance dans le biphényle. Cette sélectivité inverse de celle du phényl pyridyl-4 carbène 123 met en évidence l'importance de l'interaction nucléophile σ-LUMO. L'expansion d'un cycle est d'autant plus favorisée que la différence des niveaux d'énergie des orbitables HOMO-LUMO est faible, et plus particulièrement, que la LUMO est basse en énergie. Il y a là un facteur de sélectivité qui avantage le biphényle par rapport à la pyridine et au benzène.

Le réarrangement du p-cyanophényl pyridyl-4 carbène 129 n'a pas permis d'accentuer l'expansion dans le cycle ayant la plus basse LUMO, les coefficients LUMO étant surtout localisés sur le substituant lui-même. Toutefois, l'hypothèse de la prédominance du caractère nucléophile du carbène devrait être confirmé en pyrolysant le précurseur d'un carbène porteur d'un substituant donneur d'électrons, tel que 134. Le groupe méthoxy ne favorisant pas l'interaction nucléophile σ-LUMO avec le cycle benzénique, l'expansion dans la pyridine devrait être plus prononcée que dans le cas du carbène 123 (c'est-à-dire ≥ 60 %).



123

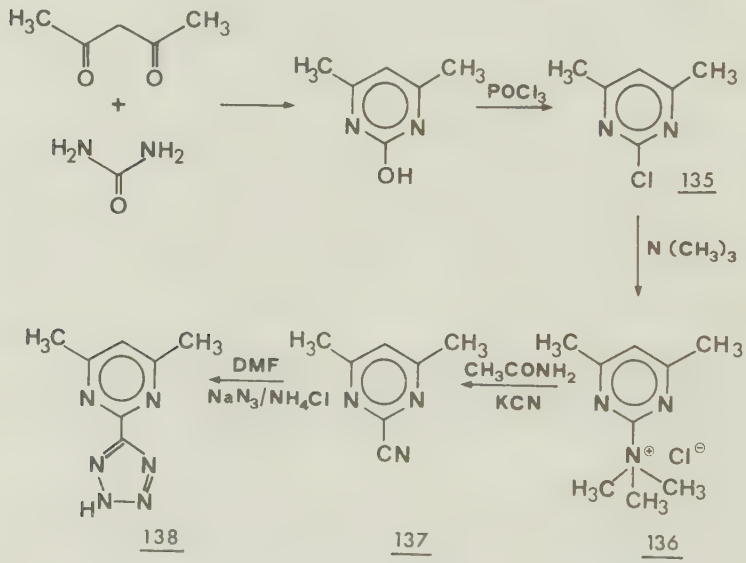


134

3. ACTIVATION CHIMIQUE DANS LES PYRIMIDINYLCARBENES.

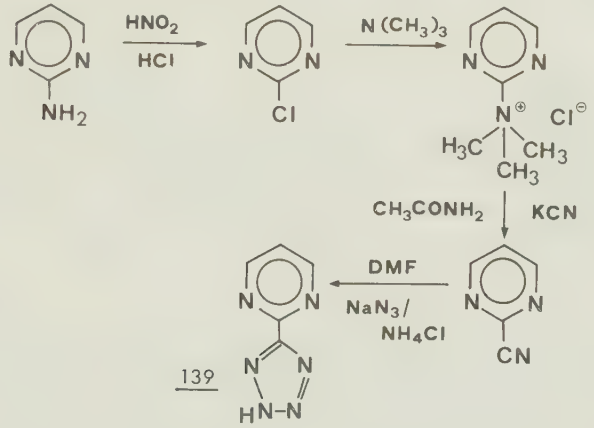
3.1. Synthèse des précurseurs

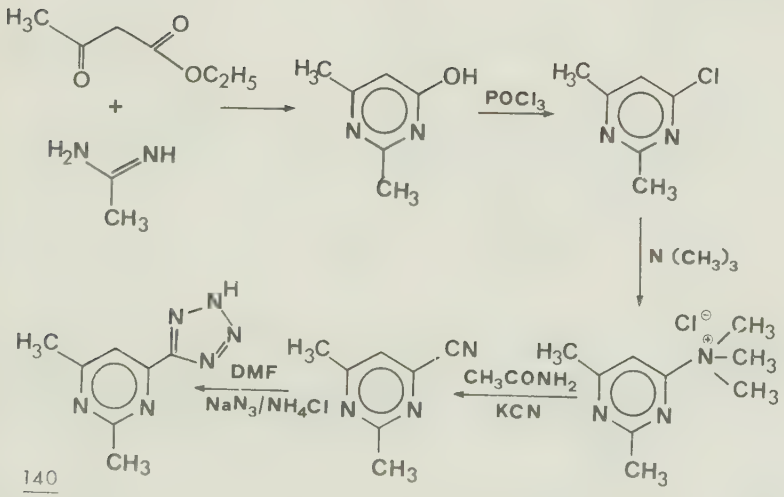
La diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138 est préparée d'après le schéma réactionnel suivant :



Une double condensation entre l'acétylacétone et l'urée donne l'hydroxy-2 diméthyl-4,6 pyrimidine qu'on transforme en chloropyrimidine 135 [29]. Ensuite, on utilise la méthode de Klötzer [30a-b] pour la préparation des nitriles : le sel d'ammonium 136 est décomposé dans un mélange fondu d'acétamide et de cyanure de potassium pour donner le nitrile 137. Celui-ci est traité par un mélange d'azoture de sodium et de chlorure d'ammonium dans la diméthylformamide anhydre pour donner le tétrazole 138. L'utilisation de ce solvant aprotique dipolaire est essentielle pour la préparation des tétrazoles avec un bon rendement [31].

Les tétrazoles 139 et 140 sont préparés d'après les schémas réactionnels suivants :

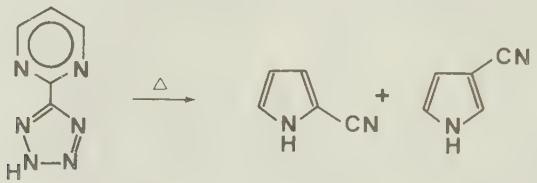




Les tétrazoles 138 et 140 sont des produits nouveaux, leurs structures sont confirmées par leurs spectres de masse et leurs microanalyses.

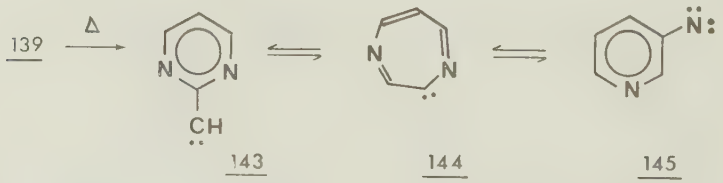
3.2. Résultats et discussions.

La pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 139 à 600°/ 10^{-3} Torr donne un mélange env. 1:1 de cyano-2 et cyano-3 pyrroles 141 et 142.

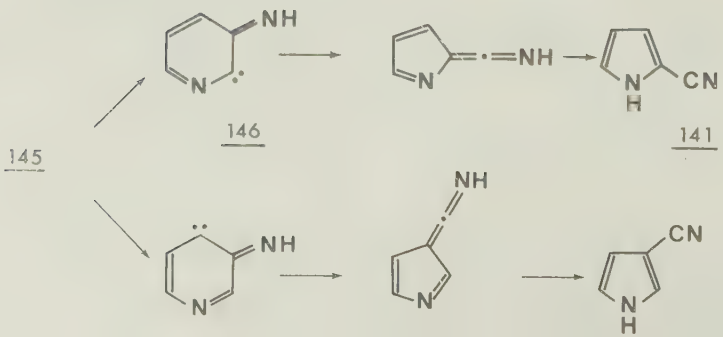


139 141 142

Pour expliquer ces résultats, il est postulé que le pyrimidinyl-2 carbène 143, formé à partir de 139, se réarrange via un intermédiaire diazépinylidène 144 en pyridyl-3 nitrène 145. Celui-ci peut se réarranger en deux isomères iminocarbènes 146 ou 147 qui subissent chacun un réarrangement de Wolff pour former 141 ou 142.



143 144 145



146 141

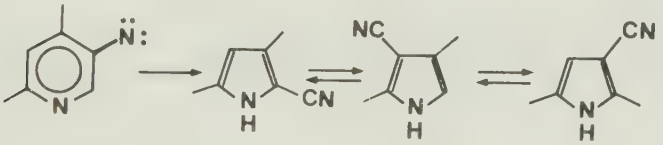
147

Si l'une des positions ortho du nitrène 145 est occupée par un groupe autre qu'un proton, la tautomérie nitrène-iminocarbène ne pourra se faire que sur l'autre position ortho restée libre; ainsi un seul produit final pourra être formé : (voir p. 58).

D'après ce mécanisme, le carbène 148 formé à partir du précurseur 138 se transforme en nitrène 149 puis en iminocarbène 150. Ce dernier donne exclusivement le cyano-2 diméthyl-3,5 pyrrole 151. De même le cyano-3 diméthyl-2,5 pyrrole 155 est le seul produit provenant de l'iminocarbène 154.

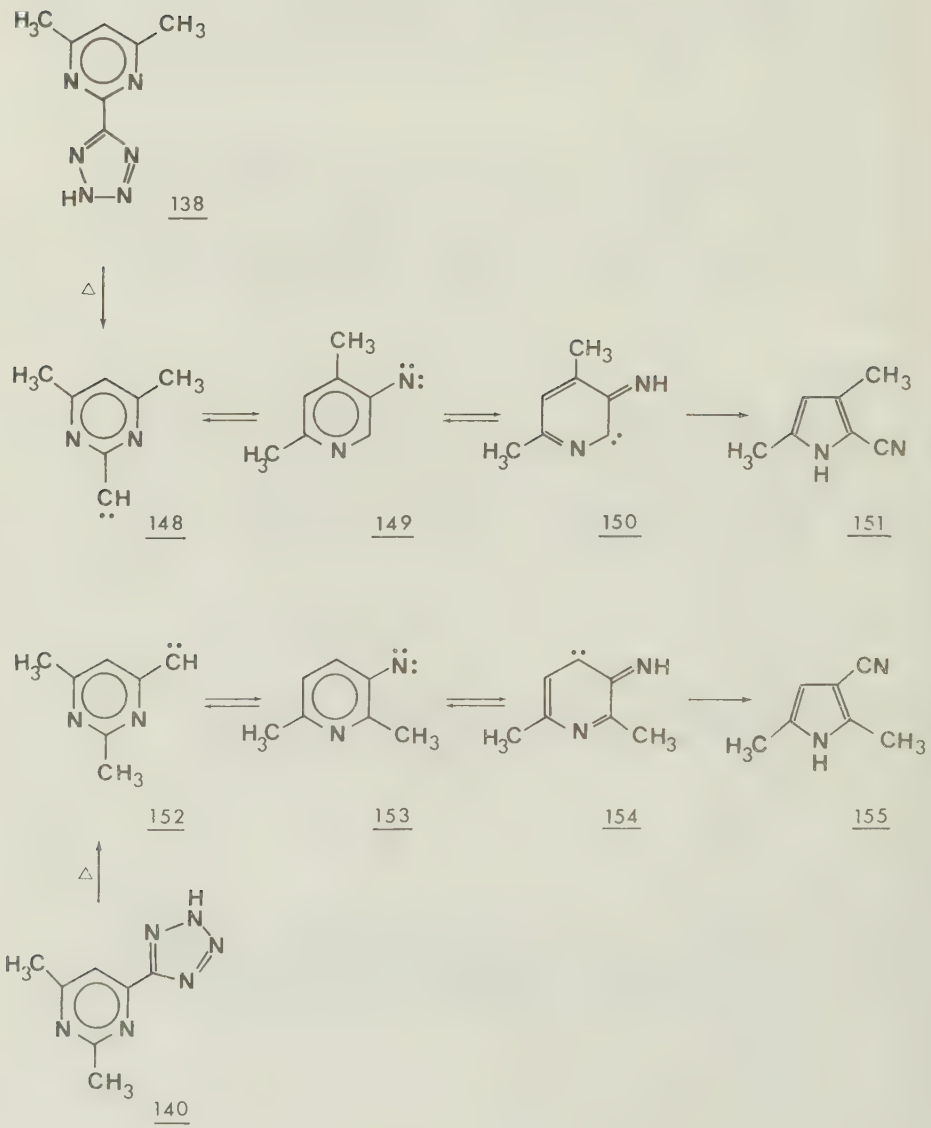
Cependant, la pyrolyse de 138 à $600^{o}/10^{-3}$ Torr donne un mélange de 151, de 155, de cyano-3 diméthyl-2,4 pyrrole 156 ainsi que d'autres isomères de cyanodiméthylpyrroles non identifiés. Aux mêmes conditions expérimentales, la pyrolyse de 140 donne également un mélange de 151, 155 et 156 (voir tableau 5, p. 60).

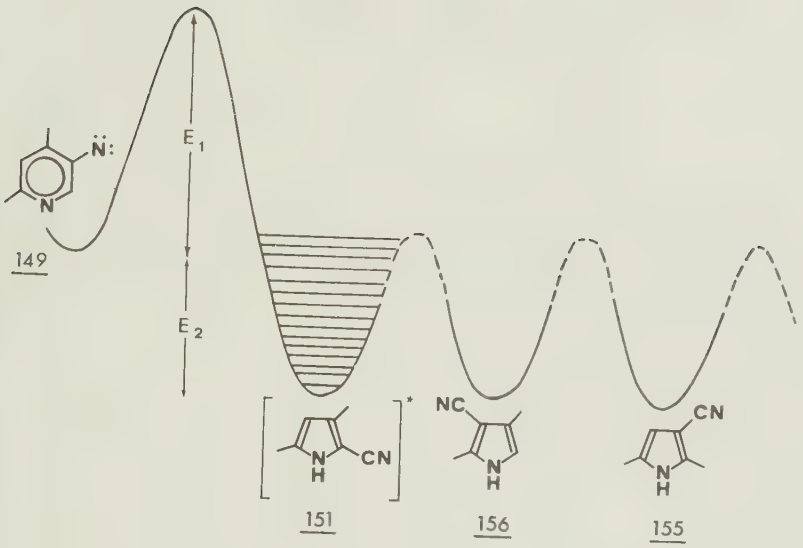
La contraction de cycle 149 → 151 est exothermique;



149 151 156 155

le nitrile 151 formé est activé non seulement par l'exothermicité de la réaction mais encore par l'énergie correspondant à la barrière d'activation avant la contraction.

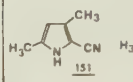
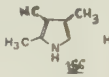
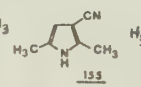
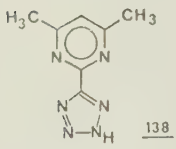
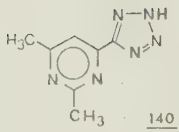
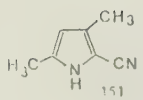
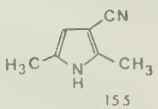

138
148
149
150
151
152
153
154
155
140



La somme de l'énergie d'activation E_1 et de l'exothermicité E_2 est estimée à plus de 70 kcal/mol pour la contraction phénylnitrène → cyanocyclopentadiène [11]. A basse pression où il y a peu de collisions, cet excédent d'énergie constitue une activation chimique pour 151 qui se réarrange par isomérisation en 156 et 155, par migration des groupes méthyle et cyano.

L'énergie d'activation pour la migration d'un groupe méthyle dans le méthylcyclopentadiène est estimée à 50 kcal/mol [32]. En terme d'énergie, la migration de groupes méthyle est donc possible.

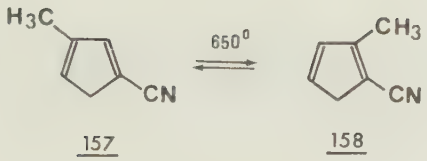
Expérimentalement, des isomérisations par migration de groupes méthyle et cyano sont connues : interconversion des cyanométhylcyclopentadiènes 157 et 158, des cyanoindènes 159, 160 et 161 [9b], ainsi que des cyanopyrroles 141 et 142 à haute température [33a] (voir p. 61).

Précurseurs	Appareils[a]	T/P (°C)/(Torr)	Rendements relatifs (%)[b]			
			 151	 156	 153	
 138	B	$400/10^{-3}$	42,5	22,5	34	/
	B	$400/10^{-1}$	58	15	27	/
	A	$400/1,N_2$	69	10	21	/
	B	$600/10^{-3}$	36	22	28	14
	B	$600/10^{-1}$	44	22,5	25	8
 140	B	$400/10^{-3}$	7	29	63	/
	B	$400/10^{-1}$	6	26	68	/
	A	$400/1,N_2$	0,5	1,5	98	/
	B	$600/10^{-3}$	7	23	70	/
	B	$600/10^{-1}$	2	19	79	/
 151	B	$800/10^{-3}$	50	22	21,5	6
 155	B	$800/10^{-3}$	14	32	49	5

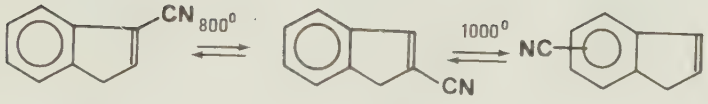
a/ Appareil A : tube 32 x 2 cm.
Appareil B : tube 55 x 3 cm.

b/ Evalué par comparaison des surfaces de pics de chromatogrammes en phase gazeuse, somme des surfaces de pics = 100 %.

Tableau 5 : Résultats des pyrolyses de diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138 et de la diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 140.



157 158



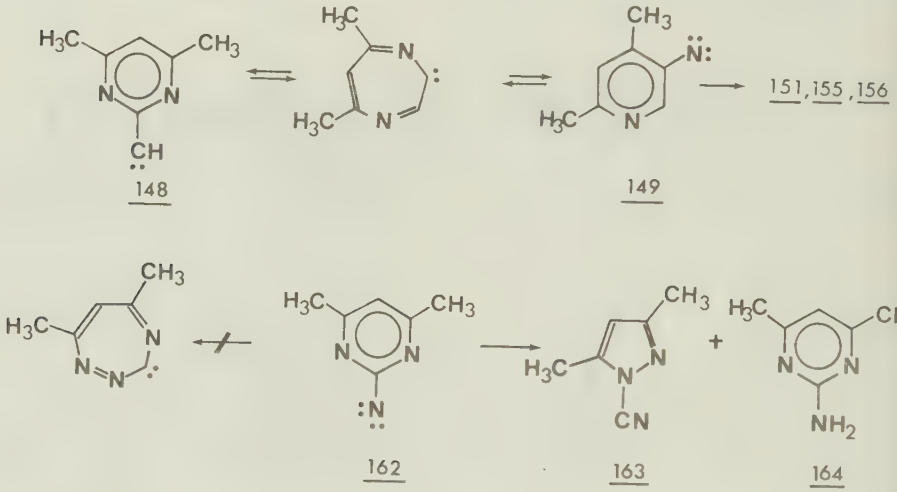
159 160 161

141 142

L'effet de l'activation chimique diminue lorsqu'on augmente la pression de pyrolyse : la fréquence des désactivations par collisions est plus grande et les migrations de groupes tendent à diminuer. Les isomères cyanodiméthylpyrroles non identifiés, formés par migration des groupes méthyle et cyano, disparaissent à haute pression. On peut également constater qu'à des conditions d'activation chimique minimale (court temps de passage dans le four à pyrolyse, basse température et pression élevée), 151 devient le produit principal de la pyrolyse de 138, 155 celui de la pyrolyse de 140, conformément au schéma réactionnel (voir p. 58).

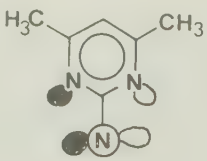
Les cyanodiméthylpyrroles 151 et 155 subissent eux-mêmes des migrations de groupes méthyle et cyano mais à température plus haute (800°) que celles de pyrolyse de leurs précurseurs (400-600°). Les isomérisations 151 ⇄ 156 ⇄ 155 sont donc dues à une activation de nature chimique plutôt que thermique.

Il est intéressant de comparer les différents réarrangements des (diméthyl-4,6 pyrimidinyl)-2 carbène 148 et (diméthyl-4,6 pyrimidinyl)-2 nitrène 162.



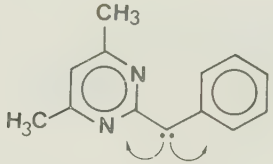
Alors que 148 se réarrange par expansion/contraction pour donner les isomères 151, 155 et 156, 162 subit soit une contraction directe en cyanopyrazole 163, soit un "intersystem crossing" pour donner l'aminopyrimidine 164 [33b][35]. Les produits formés par expansion du cycle ne sont pas détectés.

Le nitrène 162 est stabilisé par l'interaction de son orbitale p vide avec la HOMO de la pyrimidine, qui est la combinaison asymétrique des doublets d'électrons des deux azotes du cycle. En même temps, l'orbitale σ remplie du nitrène se recouvre avec la LUMO du cycle [26].



Cette interaction synergique stabilise le nitrène dans le plan de la molécule et empêche les réarrangements : 162 se contracte difficilement en 163 (15 %).

Le carbène 148 est stabilisé de la même manière que le nitrène 165. Cependant, le carbone étant moins électronégatif que l'azote, cette stabilisation est moins marquée. De plus, l'expansion du carbène 148 est moins endothermique que celle du nitrène 162 car une double liaison C=N est formée dans le premier cas, une double liaison N=N dans le second. Ces deux raisons font que l'expansion du carbène 148 est possible. Le phényl (diméthyl-4,6 pyrimidinyl)-2 carbène 37 qui est dans la même situation que 148 par rapport à la pyrimidine s'expand à la fois dans la pyrimidine et dans le benzène [7][36].

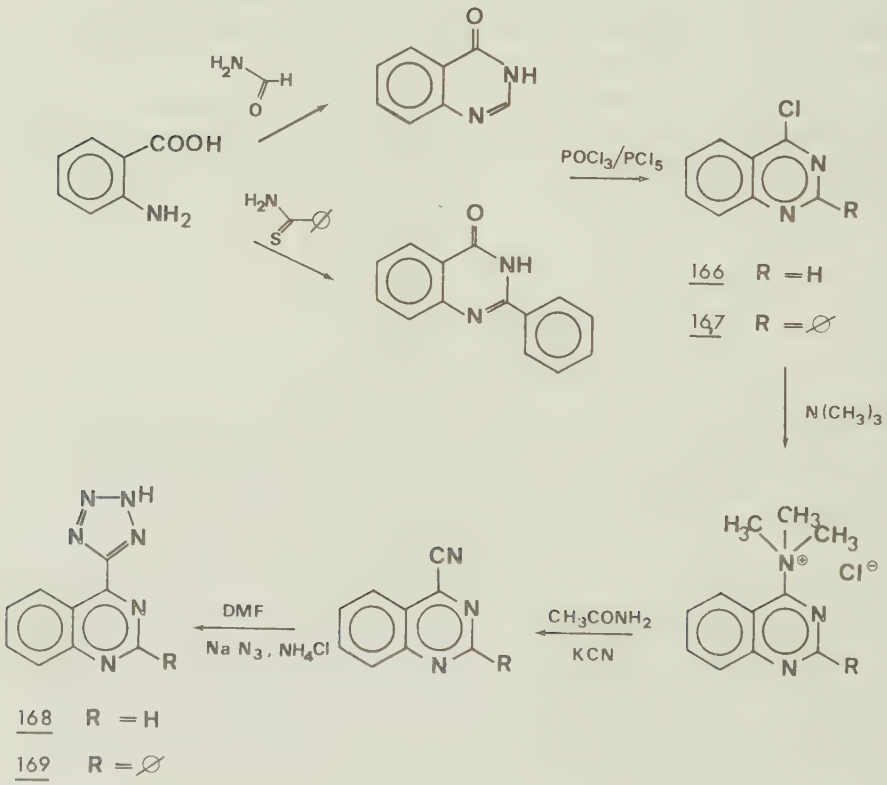


37

4. REARRANGEMENTS DES QUINAZOLINYL-4, (PHENYL-2 QUINAZOLINYL)-4 CARBENES ET DU (PHENYL-2 QUINOLYL)-3 NITRENE.

4.1. Synthèse des précurseurs.

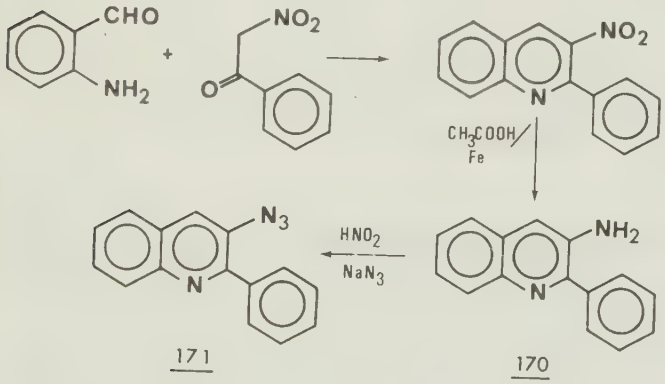
Les (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 168 et phényl-2 (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 169 sont préparées d'après le schéma réactionnel suivant :



Les quinazolone-4 et phényl-2 quinazolone-4 formées par condensation de l'acide anthranilique avec respectivement la formamide et la thiobenzamide, sont transformées en

chloro-4 quinazoline 166 et en chloro-4 phényl-2 quinazoline 167 [37]. Ensuite on a appliqué la méthode de Klötzer [30a-b] pour la préparation des nitriles. Les précurseurs 168 et 169 sont synthétisés d'après la méthode générale de préparation des tétrazoles [31] et identifiés par leurs spectres de masse et leurs microanalyses.

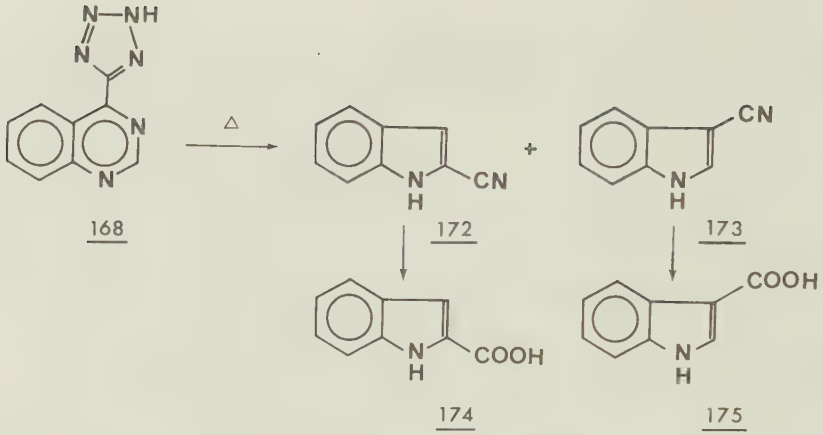
L'amino-3 phényl-2 quinoléine 170 est synthétisée d'après la littérature [38]. L'azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171 est préparée à partir de l'amine correspondante 170 suivant le "procédé A" de la méthode de P.A.S. Smith [39]. 171 est un produit nouveau qui est identifié par ses spectres de masse et infrarouge, ainsi que sa microanalyse.



171 170

2. Résultats et discussions.

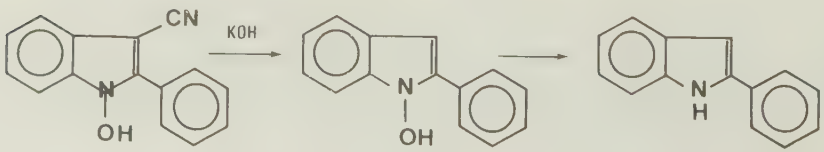
La pyrolyse du précurseur 168 à $600^{o}/10^{-3}$ Torr donne un mélange de cyano-2 et cyano-3 indoles 172 et 173 (respectivement 19 % et 34 %) qui sont séparés et hydrolysés en acides (indolyl-2) et (indolyl-3) carboxyliques 174 et 175.



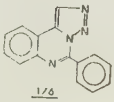
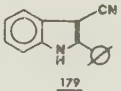
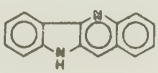
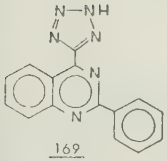
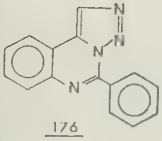
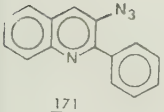
168 172 173 174 175

La pyrolyse du précurseur 169 à 400°/1 Torr (pression de gaz porteur azote) donne le cyano-3 phényl-2 indole 179 et une faible quantité de phényl-5 v-triazolo[1,5-c]quinazoline 176, nouvel hétérocycle qui est obtenu en bon rendement par pyrolyse de 169 en solution (voir tableau 6, p. 67). A $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr, 176 disparaît et 179 est le seul produit isolé.

Le nitrile 179 est remarquablement stable aux conditions usuelles d'hydrolyse des nitriles : chauffé à 100° dans des solutions 4N de potasse ou d'acide sulfurique, il reste inchangé. Finalement, à des conditions plus drastiques (solution à 50 % de potasse, à 100°), l'hydrolyse de 179 donne le phényl-2 indole 180. La littérature [40] cite un cas semblable : l'hydrolyse du cyano-3 hydroxy-1 phényl-2 indole 183 donne successivement l'hydroxy-1 phényl-2 indole 184 et le phényl-2 indole 180.

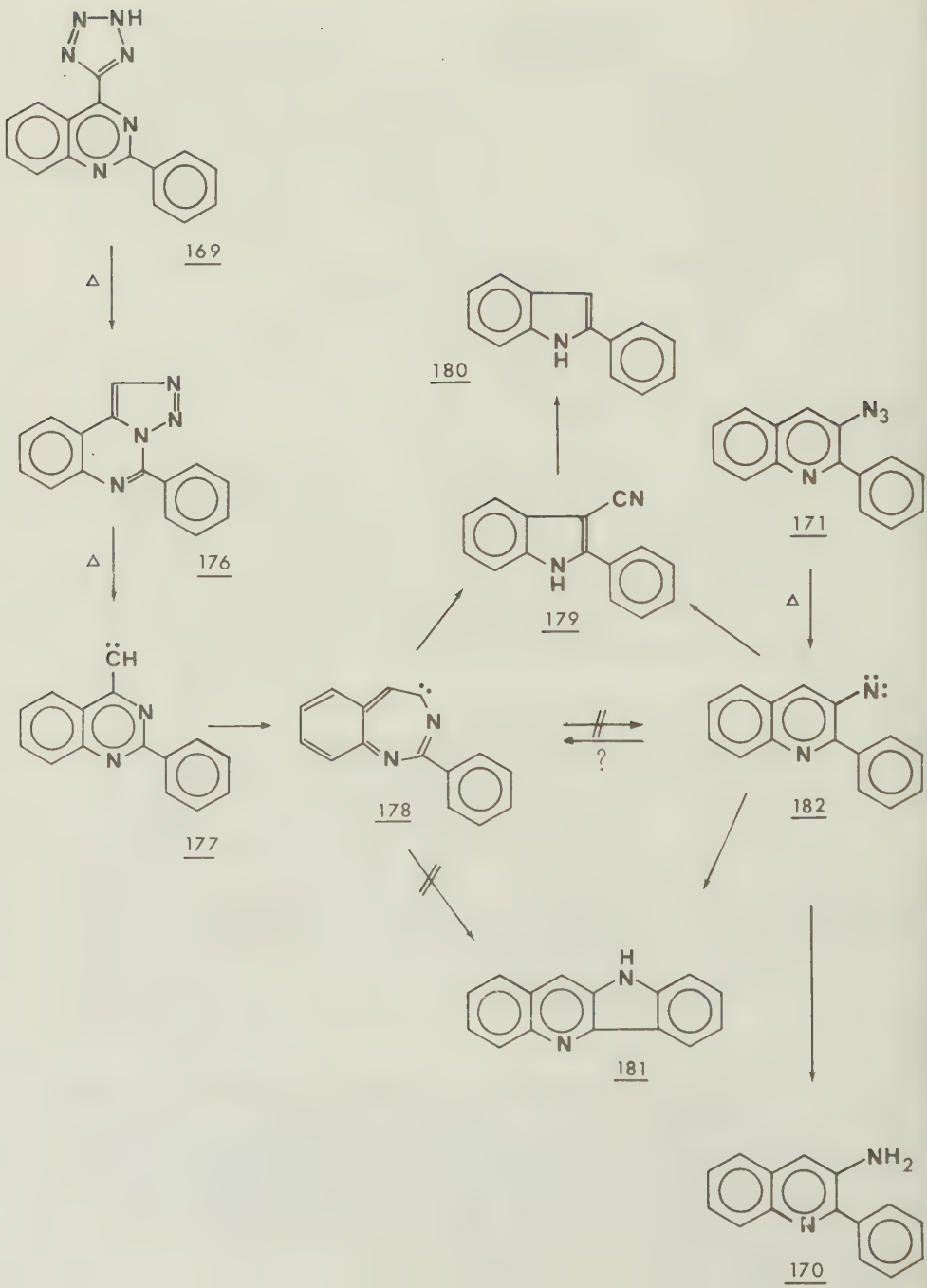


183 184 180

Précurseurs	Conditions de pyrolyse	Rendements (%)		
		 176	 179	 181
 169	400°/1 Torr, N_2	9	67	/
	600°/10^{-3} Torr	/	75	/
	140°/xylène 168 h	74	/	/
	160°/mésitylène 78 h	75	/	/
	180°/diphénylméthane 1 h	/	15	/
 176	400°/10^{-3} Torr	65	25	/
	600°/10^{-3} Torr	/	98	/
	180°/diphénylméthane 1 h.	/	10	/
 171	400°/10^{-3} Torr	/	21	52
	600°/10^{-3} Torr	/	18	56
	800°/10^{-3} Torr	/	15	60
	140°/xylène 72 h	/	2	29[a]

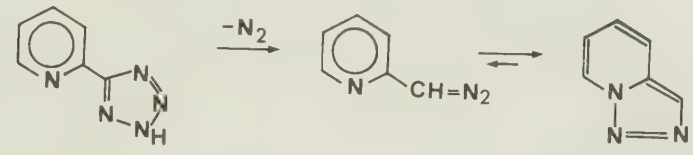
a/ l'amino-3 phényl-2 quinoléine 170 (45 %) est également isolé.

Tableau 6 : Résultats des pyrolyses de la phényl-2 (tétrazolyl-5) -4 quinazoline 169, de la phényl-5 v-triazolo[1,5-c] quinazoline 176 et de l'azoture de (phényl-2 quinolyle) -3 171.

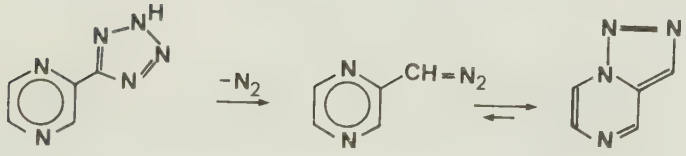

169
176
177
178
179
180
171
182
181
170
CN
N_3
NH_2
?

Le fait que 176 est le précurseur de 179 ne fait aucun doute puisque la pyrolyse de 176 à $600^{o}/10^{-3}$ Torr donne un rendement quantitatif de 179. D'autres exemples sont connus où un tétrazole par perte d'une molécule d'azote se transforme en triazole. On peut citer les réactions 60 → 38 et 185 → 186 [14].

La transformation passe généralement par un intermédiaire diazométhane qui se stabilise par cyclisation sur l'azote du cycle pour former un nouvel hétérocycle condensé :

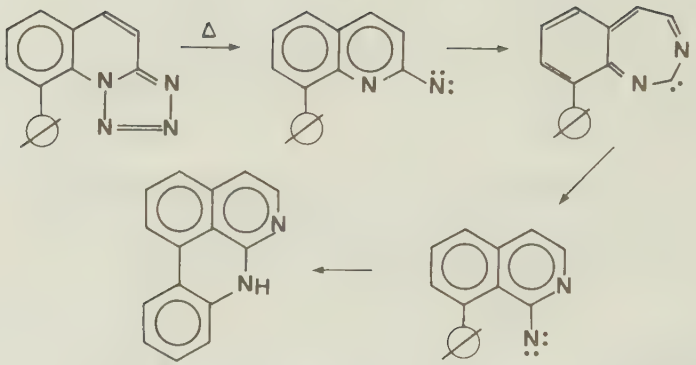


60 38



185 186

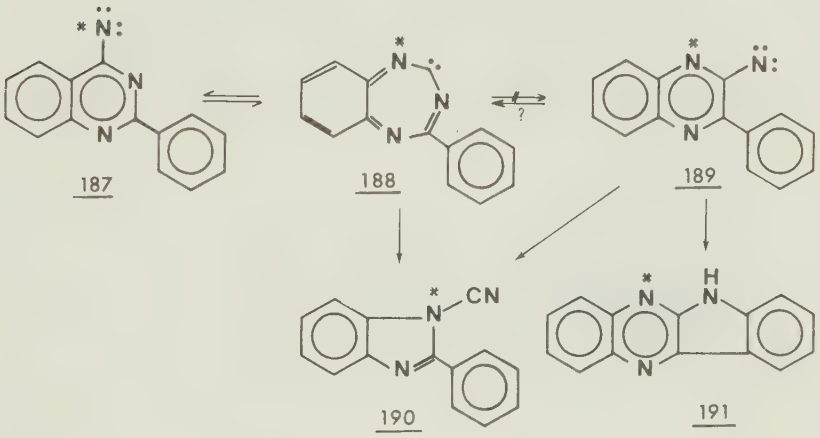
Nous postulons que le carbène 177 se réarrange par expansion/contraction via 178 pour donner 179. La contraction 178 → 179 doit être directe, sans passer par l'intermédiaire du nitrène 182. Dans 182, le groupe phényle en ortho constitue un "piège à nitrène" classique : les réactions d'insertion de nitrènes dans des groupes phényle sont bien connues [10a-g][41]. Un exemple est illustré par le réarrangement ci-dessous 42 :



L'indolo[3,2-b]quinoléine 181, résultant de cette insertion n'est détectée ni dans la pyrolyse de 169, ni dans celle de 176. Les thermolyses en solution confirment ce résultat : chauffé dans le xylène et le mésitylène à reflux, 169 donne uniquement 176 en bon rendement. A température plus élevée (180°), 169 et 176 se décomposent pour donner seulement 179 (voir tableau 6, p. 67).

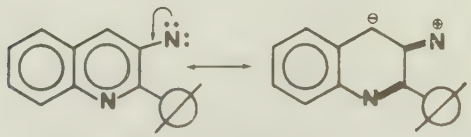
Nous avons vérifié que le nitrène 182, formé directement par pyrolyse de 171, donnait 179, mais également le produit d'insertion 181 en bon rendement (56 %). Même si une partie seulement de la contraction 178 → 179 procédait via 182, on devrait isoler au moins une faible quantité de 181, ce qui n'est pas le cas. La thermolyse de 171 dans le xylène donne des produits typiques de réarrangement d'un nitrène dans un solvant riche en protons, soit 181 et également l'amino-3 phényl-2 quinoléine 170 (voir tableau 6, p. 67).

Il est intéressant de comparer les réarrangements du quinolylnitrène 171 avec ceux des quinazolinyl et quinoxalinylnitrènes 187 et 189. Par marquage à l'azote-15, Thétaz et Wentrup [14][41] ont prouvé que 187 se réarrangeait via 188 et 190.

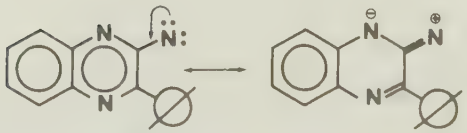


Les résultats sont en accord avec une contraction directe 188 → 190 (à comparer avec notre hypothèse de la contraction directe 178 → 179).

Le cyanobenzimidazole 190 est isolé en bon rendement (90 %) tandis que l'indoloquinoxaline 191 se forme en très faible quantité (0-8 %). Le rapport contraction/insertion du nitrène 189 est nettement plus élevé que celui du nitrène 182. Ceci est probablement dû au fait que 189 se contracte plus vite que 182, vu que la stabilité thermique des produits d'insertion 191 et 181 est à priori la même. Comme la quinoxaline est plus électrophile que la quinoléine par la présence d'un azote supplémentaire, la déficience d'électrons du nitrène est augmentée dans 189 par rapport à 182; par conséquent, le nitrène 189 se réarrange plus rapidement.



182

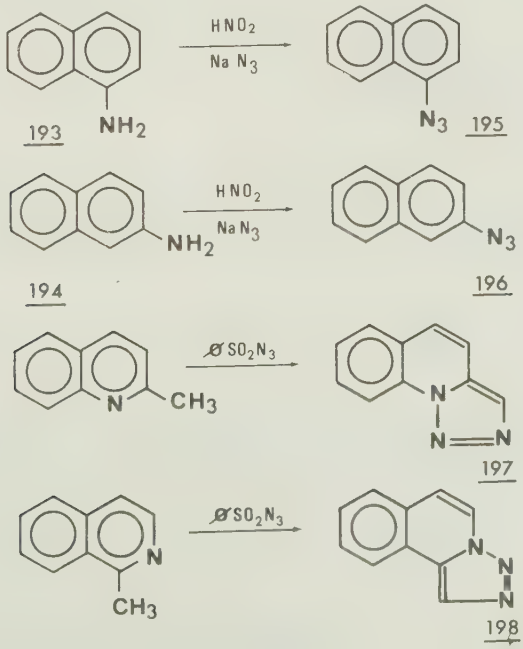


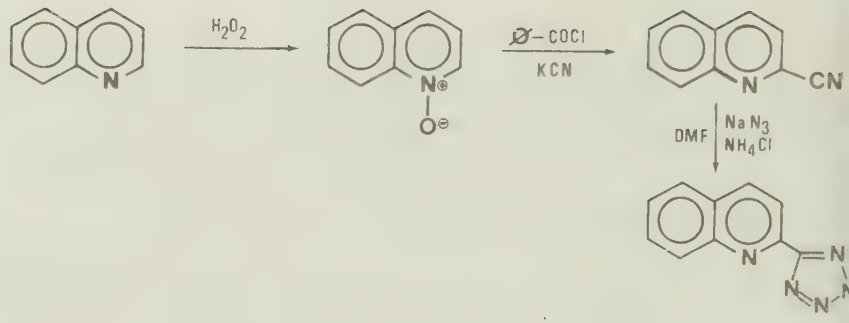
189

REARRANGEMENTS DES QUINOLYL-2 ET ISOQUINOLYL-1 CARBENES
ET DES NAPHTYL-1 ET NAPHTYL-2 NITRENES.

5.1. Synthèse des précurseurs.

Les azotures de naphtyle-1 et -2 195 et 196 sont préparés par diazotation des amino-1 et amino-2 naphtalènes 193 et 194 d'après la méthode de P.A.S. Smith [39]. Les v-triazolo[1,5-a]quinoléine 197 et v-triazolo[5,1-a]isoquinoléine 198 sont préparées respectivement à partir des réactions des méthyl-2 quinoléine et méthyl-1 isoquinoléine avec l'azoture de phénylsulfonyle d'après la méthode d'Abramovitch [42]. La benzoylation de l'oxyde de N-quinoléine, suivie de substitution nucléophile par le cyanure de potassium donne la cyano-2 quinoléine [44][45], à partir duquel on prépare la (tétrazolyl-5)-2 quinoléine 199. C'est un produit nouveau dont la structure est confirmée par son spectre de masse et sa microanalyse. La (tétrazolyl-5)-1 isoquinoléine 200 a été préparée par Thétaz [80].



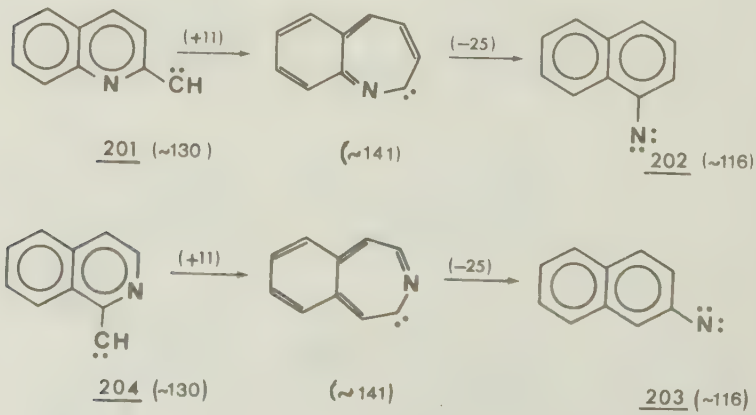


199

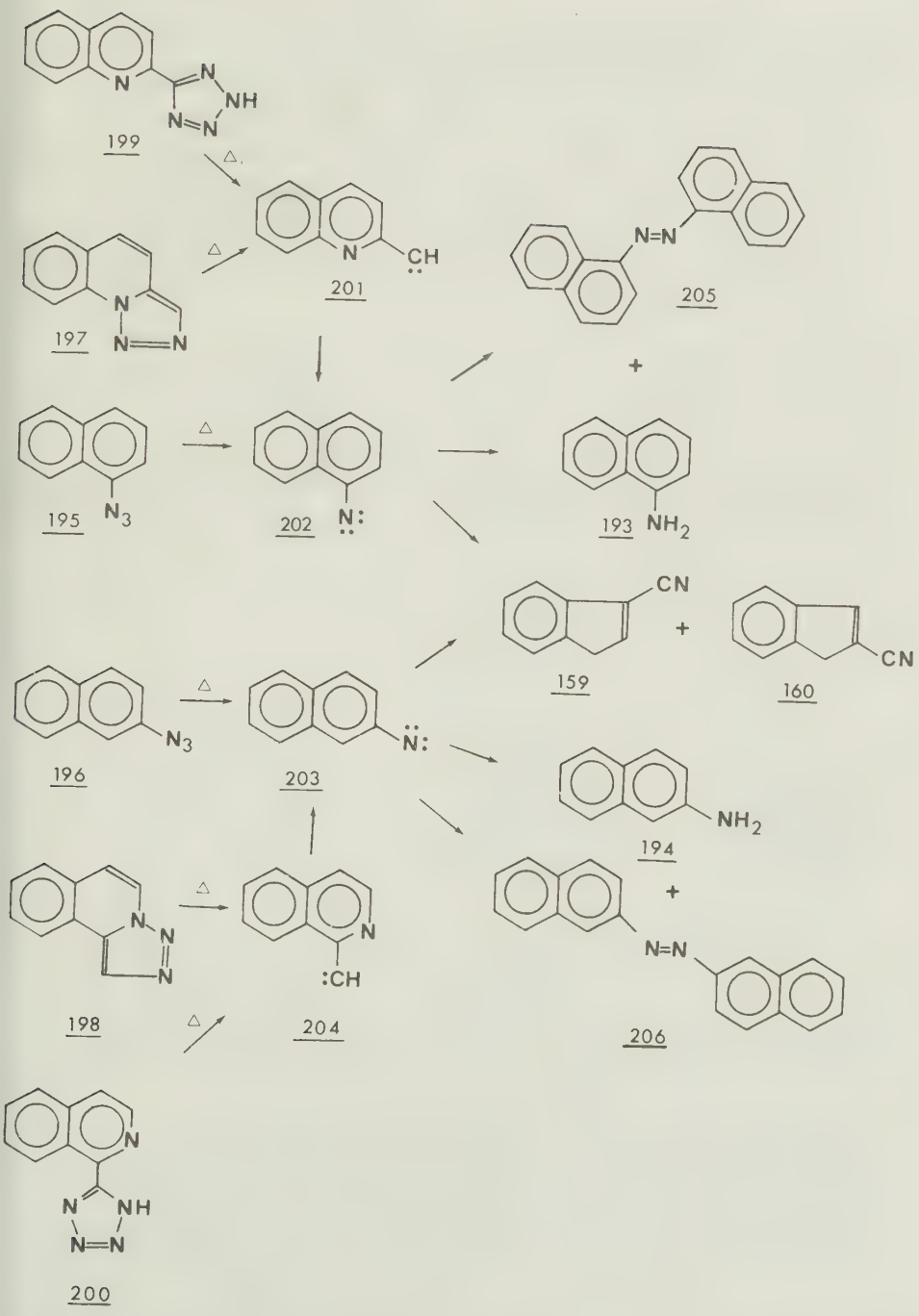
5.2. Résultats et discussion.

La pyrolyse de 197 et 199, précurseurs du quinolyl-2 carbène 201 donne des produits typiques de réarrangement du naphtyl-1 nitrène 202. Ces mêmes produits sont obtenus à partir de la pyrolyse de 195, précurseur direct de 202. Les résultats expérimentaux montrent donc que 201 se réarrange en 202, de même que l'isoquinolyl-1 carbène 204 se réarrange en naphtyl-2 nitrène 203 (voir tableau 7, p. 77).

Les estimations thermochimiques des chaleurs de formation des nitrènes 202 et 203 montrent qu'ils sont plus stables que leurs isomères carbéniques, respectivement 201 et 204, d'environ 15 kcal/mol [14], ce qui explique la tendance des réarrangements :

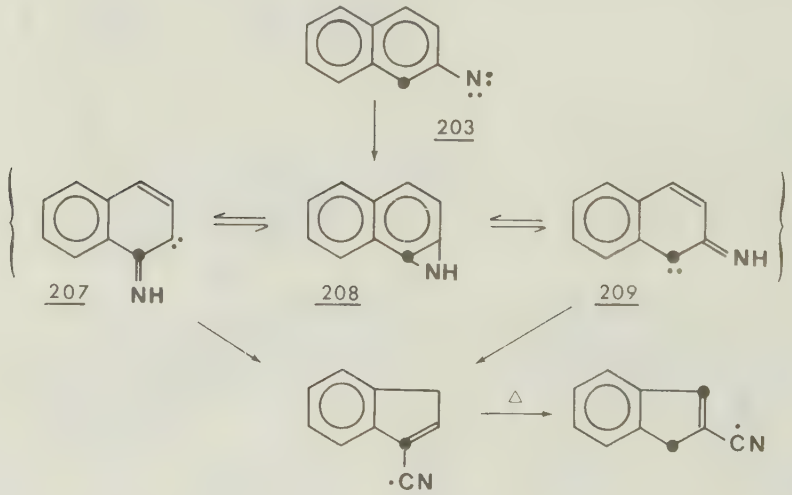


(Valeurs en kcal/mol)


199
201
197
205
+
195
202
193
159
+
160
196
203
194
+
206
198
204
200

La pyrolyse des azotures de naphtyle-1 et -2 195 et 196 donne un rendement plus élevé en produits de contraction que celle de l'azoture de phényle 39 : l'effet d'annélation semble être un abaissement de l'énergie d'activation pour la contraction des nitrènes. Cette transformation est exothermique et l'excédent d'énergie emmagasiné par les cyano-indènes formés par contraction font qu'ils se réarrangent par migration de groupes cyano : dans chaque cas, on obtient un mélange de 159 et 160.

Dans des conditions douces (400°, 1 Torr de gaz porteur, tube à pyrolyse court), la contraction des nitrènes 202 et 203 donne principalement le cyano-3 indène 159. A haute température, celui-ci s'isomérise en cyano-2 indène 160. Thétaz et Wentrup [15], par un marquage au ^{13}C, ont élucidé le mécanisme de contraction du naphtyl-2 nitrène 203 :



Il consiste en une isomérisation de 203 qui donne lieu à un équilibre des iminocarbènes 207 et 209 via l'intermédiaire 1H-naphtazirine 208, avant la contraction. Ce mécanisme est semblable à celui de la contraction du phénylnitrène [15].

Précurseurs	T/P (^{o}C/Torr)	Appareil[a)]	Rendements (%) 159	160	193	194	205	206
199	400/1,N_2	A	10,3	2,7	20		13	
	340/10^{-3}	B	1	3[b)]				
197	400/1,N_2	A	3,2	0,8	17		33	
	510/10^{-3}	B	12	28	6		5	
195	480/10^{-3}	B	5,4	4,6	12,6		2,4	
200	400/1,N_2	A	20,6	3,4		7,5		6,4
	340/10^{-3}	B	1	20[b)]				
198	400/1,N_2	A	3,2	0,8		41		33
	500/10^{-3}	B	24	14		7,7		8
196	500/10^{-3}	B	11	10,6		7,8		14
	600/10^{-3}	A	8	2[b)]				
159	800/10^{-3}	A	4	6[b)]				
	1000/10^{-3}	A	2	8[b)]	c)			

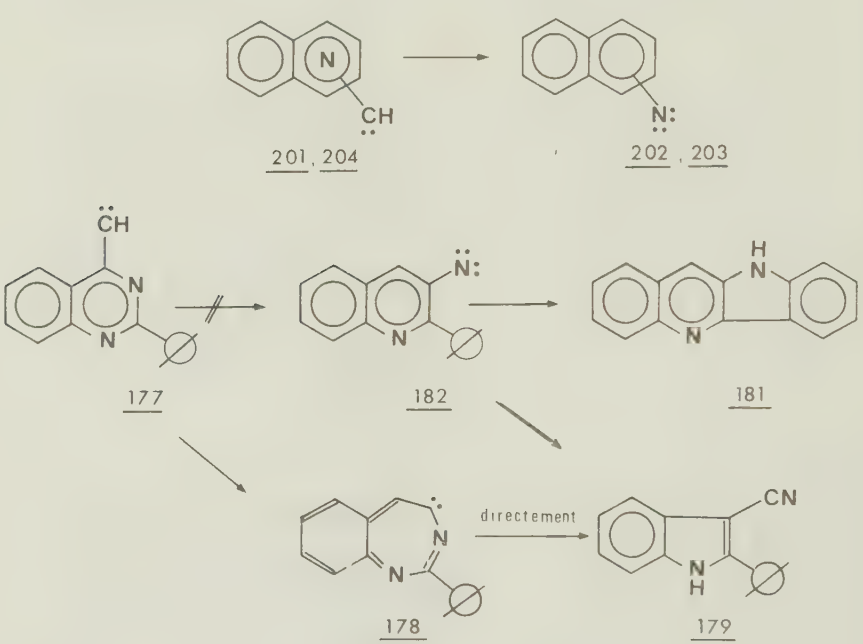
a) Appareil A : tube 32 x 2 cm.; Appareil B : tube 55 x 3 cm.

b) Rapport 159:160 évalué par chromatogramme en phase vapeur. Rendement très faible.

c) Des cyano-4, -5, -6 et -7 indènes sont également formés [33a].

Tableau 7 : Résultats des pyrolyses de différents précurseurs des quinolyl-2 et isoquinolyl-1 carbènes et des naphtyl-1 et naphtyl-2 nitrènes.

Le fait que des azonaphtalènes et aminonaphtalènes sont isolés dans chaque pyrolyse des précurseurs 195 - 200 indique que les réarrangements carbènes-nitrènes : 201 → 202 et 204 → 203 ont lieu. Ces résultats contrastent avec le réarrangement du (phényl-2 quinazolinyl)-4 carbène 177 qui ne donne pas le nitrène correspondant 182 (voir p. 69 et 70) :

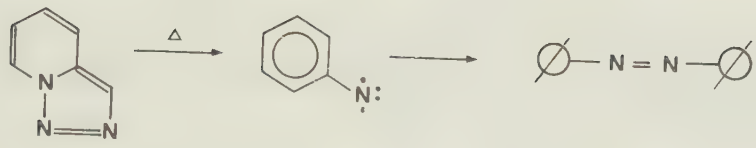


201, 204 — 202, 203

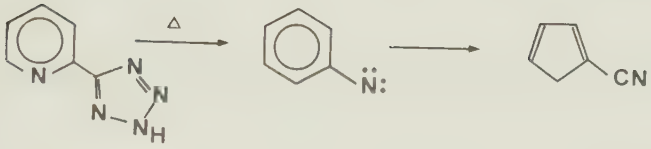
177 — 182 — 181

178 — 179

Il a été postulé [34] que les produits 45 et 63, formés respectivement par dimérisation ou contraction du phénylnitrène 42 provenaient de deux espèces électroniques différentes : phénylnitrène triplet 42a et phénylnitrène singulet 42b :



38 42a (T) 45



60 42b (S) 63

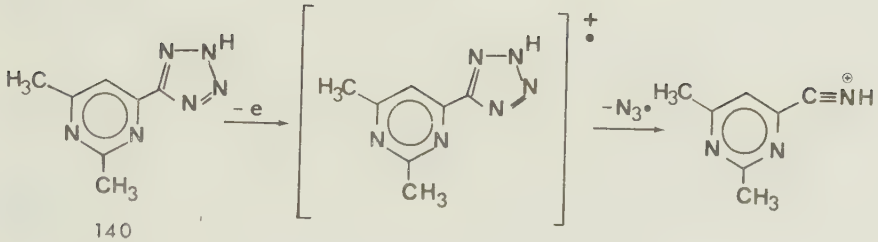
Nos résultats indiquent que des produits de contraction 159 et 160 et de dimérisation 205 ou 206 peuvent être obtenus en même temps à partir de chaque précurseur de naphtylnitrènes 202 ou 203. Ceci prouve clairement que les différences en produits de pyrolyse de 38 ou de 60 ne sont pas dues à des mécanismes différents (phénylnitrène triplet 42a ou singulet 42b) mais plutôt à des différences en énergie emmagasinée par 42, selon qu'il a été formé à partir de 38 ou de 60 [11][14] (voir également p. 15 - 17).

6. COMPARAISON DES SPECTRES DE MASSE DE CERTAINS PRECURSEURS ET DE LEURS PRODUITS DE REARRANGEMENT.

Les spectres de masse des précurseurs représentés sur les figures 5 - 8 montrent, après la perte d'une ou de deux molécules d'azote selon le cas, une grande analogie avec les spectres de leurs produits obtenus par pyrolyses. Ce parallélisme entre les réarrangements par impact électronique et par pyrolyse a déjà été remarqué par Wentrup [46a-b] pour les précurseurs des nitrènes.

La stabilité relative de différents précurseurs à la pyrolyse se reflète également sur leurs spectres de masse. La figure 8 montre que l'azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171 perd plus facilement une molécule d'azote que son isomère, la phényl-5 v-triazolo[1,5-c]quinazoline 176. En effet, la température minimale pour une pyrolyse complète de 171 est plus basse que pour celle de 176 (voir tableau 6, p. 67). Le fragment correspondant à la perte d'une seule molécule d'azote chez la phényl-2 (tétrazolyl-5) -4 quinazoline 169 est relativement abondant, indiquant une concentration élevée dans le spectromètre d'une espèce de masse correspondant à celle de 176. Ce dernier est effectivement isolé lors d'une pyrolyse à conditions peu énergétiques (400°/1 Torr N_2) de 169.

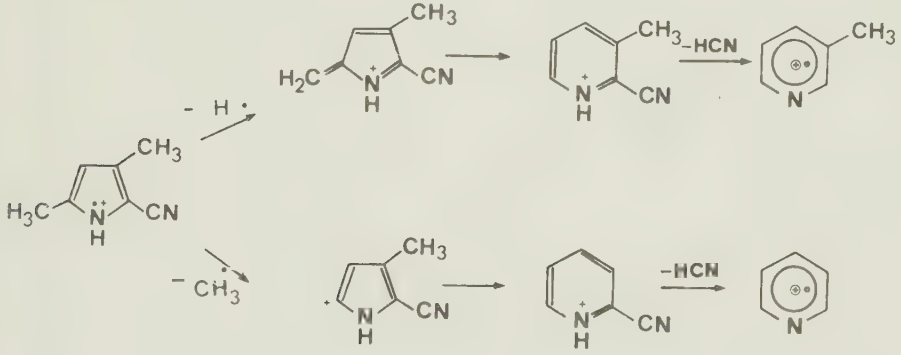
La méthode générale de préparation des tétrazoles consiste en l'addition d'une molécule d'acide hydrazoïque sur le nitrile correspondant. Les tétrazoles subissent par impact électronique une élimination inverse qui peut être la fragmentation principale dans le cas du diméthyl-2,6(tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140 :



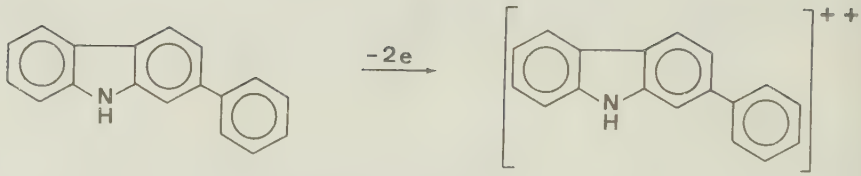
140

Plus généralement, la fragmentation se poursuit jusqu'à perte totale de deux molécules d'azote pour donner l'espèce carbénique correspondante.

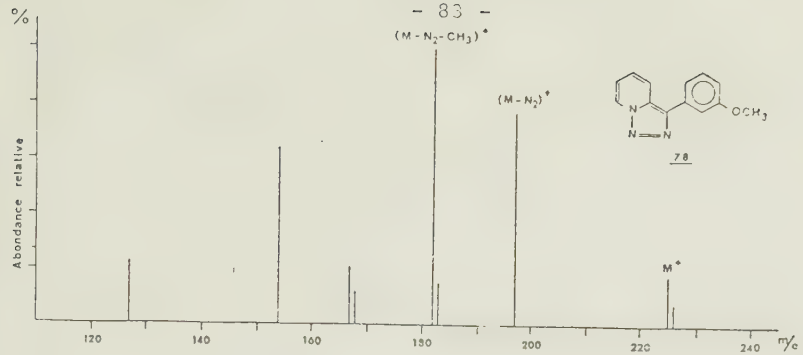
Les spectres de masse des isomères cyanodiméthylpyrroles 151 et 155 montrent des fragmentations analogues à celles des spectres de diméthylpyrroles [47a]. Les pics de bases sont à M-1, les autres fragmentations sont des pertes de CH_3 et de HCN. Après chaque perte, le fragment restant se réarrange probablement en ion pyridinium, structure plus stable [47a] :

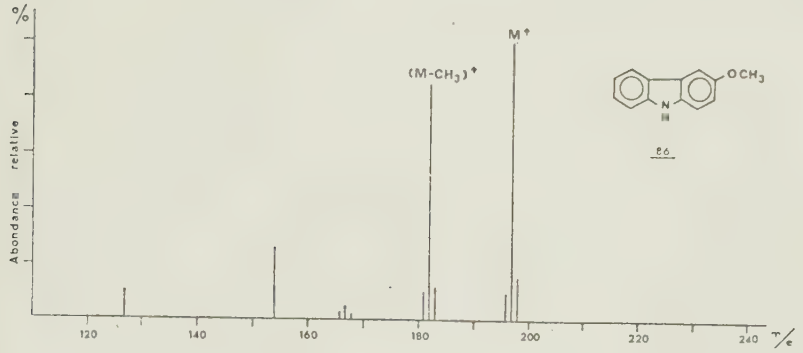


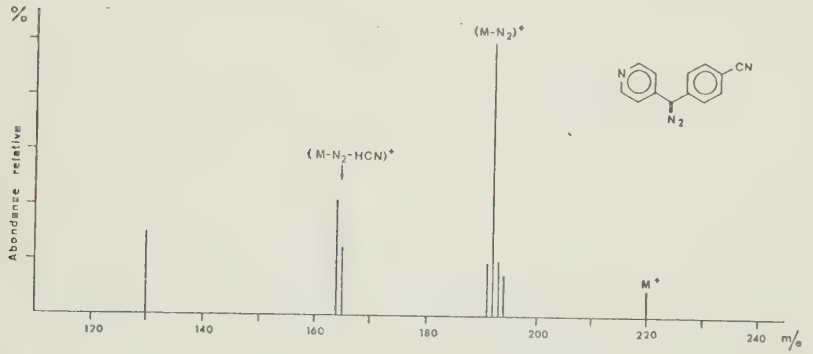
Par contre, les spectres des molécules comme le phényl-2 carbazole 87 ou le phényl-7 aza-2 fluorène 119 présentent des pics correspondants à l'ion moléculaire doublement ionisé.



La stabilité de ces molécules à la fragmentation n'est pas étonnante car leur structure présente un nombre relativement élevé de cycles aromatiques où peut (peuvent) se délocaliser la (ou les) charge(s) positive(s) [47b].


%
Abondance relative
(M - N2 - CH3)+
(M - N2)+
M+
OCH3
78
120
140
160
180
200
220
240
m/e


%
Abondance relative
M+
(M-CH3)+
OCH3
N
H
86
120
140
160
180
200
220
240
m/e


%
Abondance relative
(M-N2)+
(M-N2-HCN)+
M+
CN
N2
120
140
160
180
200
220
240
m/e

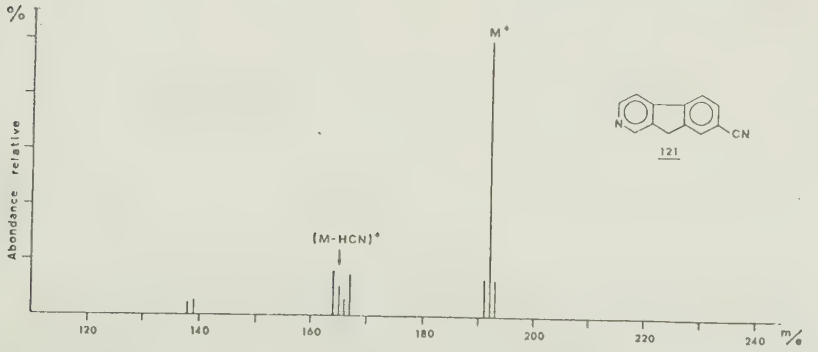
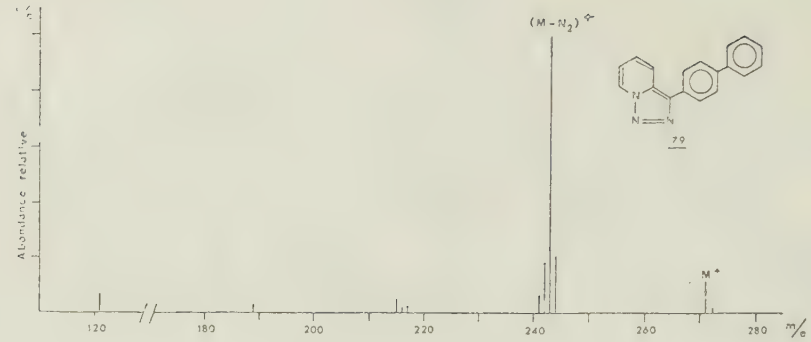
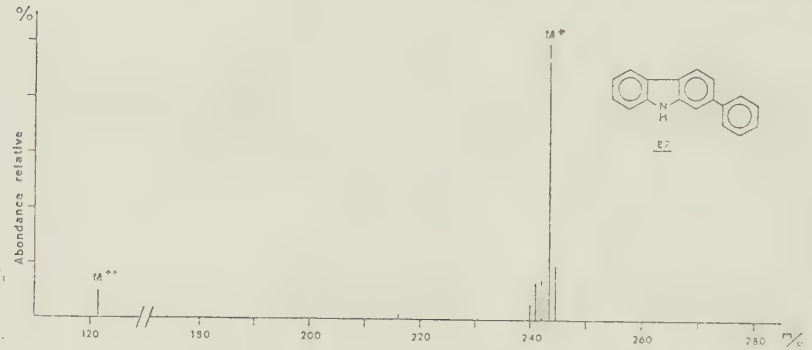
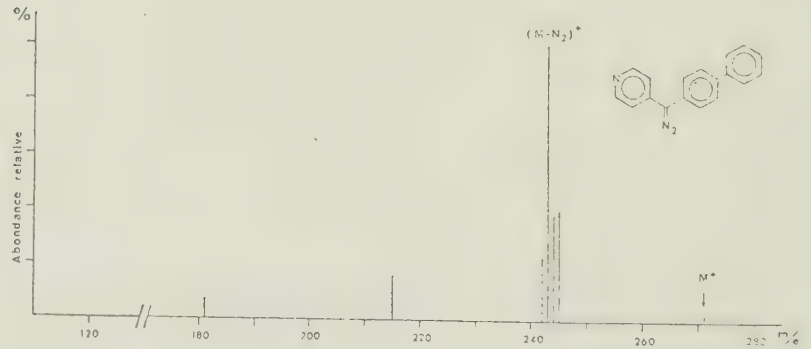

%
Abondance relative
M+
(M-HCN)+
N
CN
121
120
140
160
180
200
220
240
m/e

Fig. 5


(M-N2)+
Abondance relative
M+
120
180
200
220
240
260
280
m/e
79


%
Abondance relative
M+
M++
120
180
200
220
240
260
280
m/e
87


%
Abondance relative
(M-N2)+
M+
120
180
200
220
240
260
m/e
N2

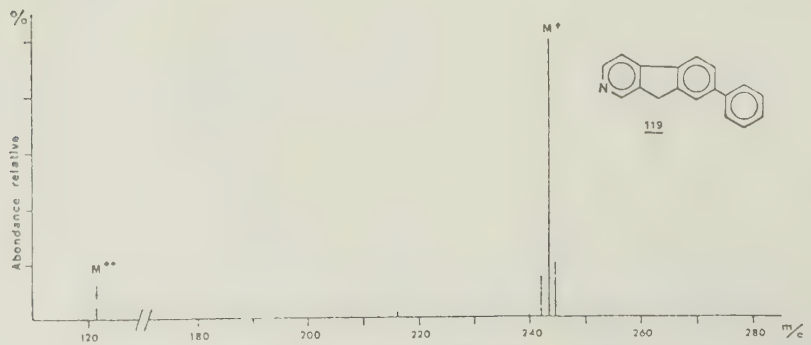

%
Abondance relative
M+
M++
120
180
200
220
240
260
280
m/e
119

Fig. 6

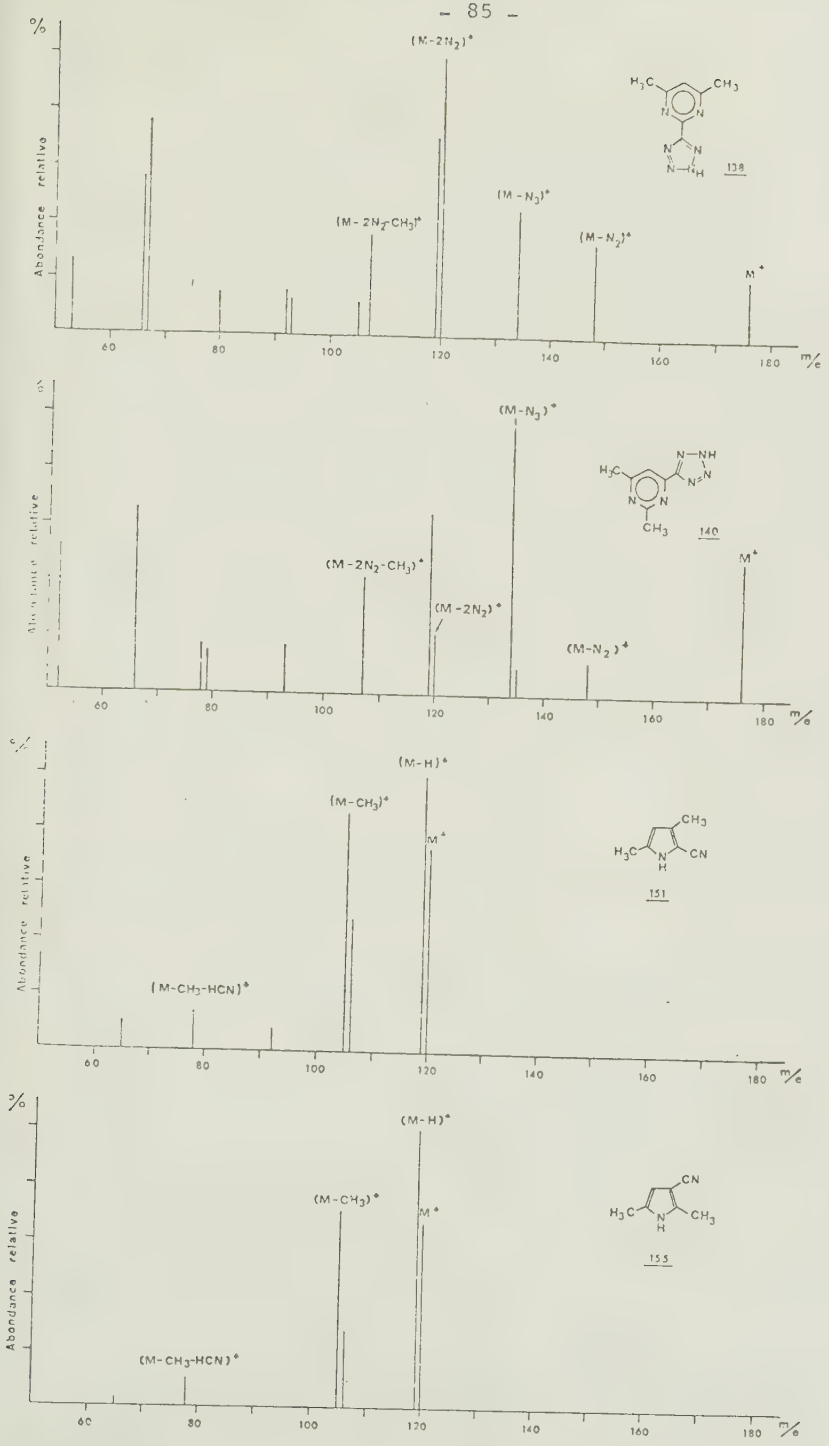

%
Abondance relative
(M-2N2)+
(M-2N2-CH3)+
(M-N3)+
(M-N2)+
M+
m/e
138
(M-N3)+
(M-2N2-CH3)+
(M-2N2)+
(M-N2)+
M+
140
(M-H)+
(M-CH3)+
M+
(M-CH2-HCN)+
151
(M-H)+
(M-CH3)+
M+
(M-CH3-HCN)+
155

Fig. 7

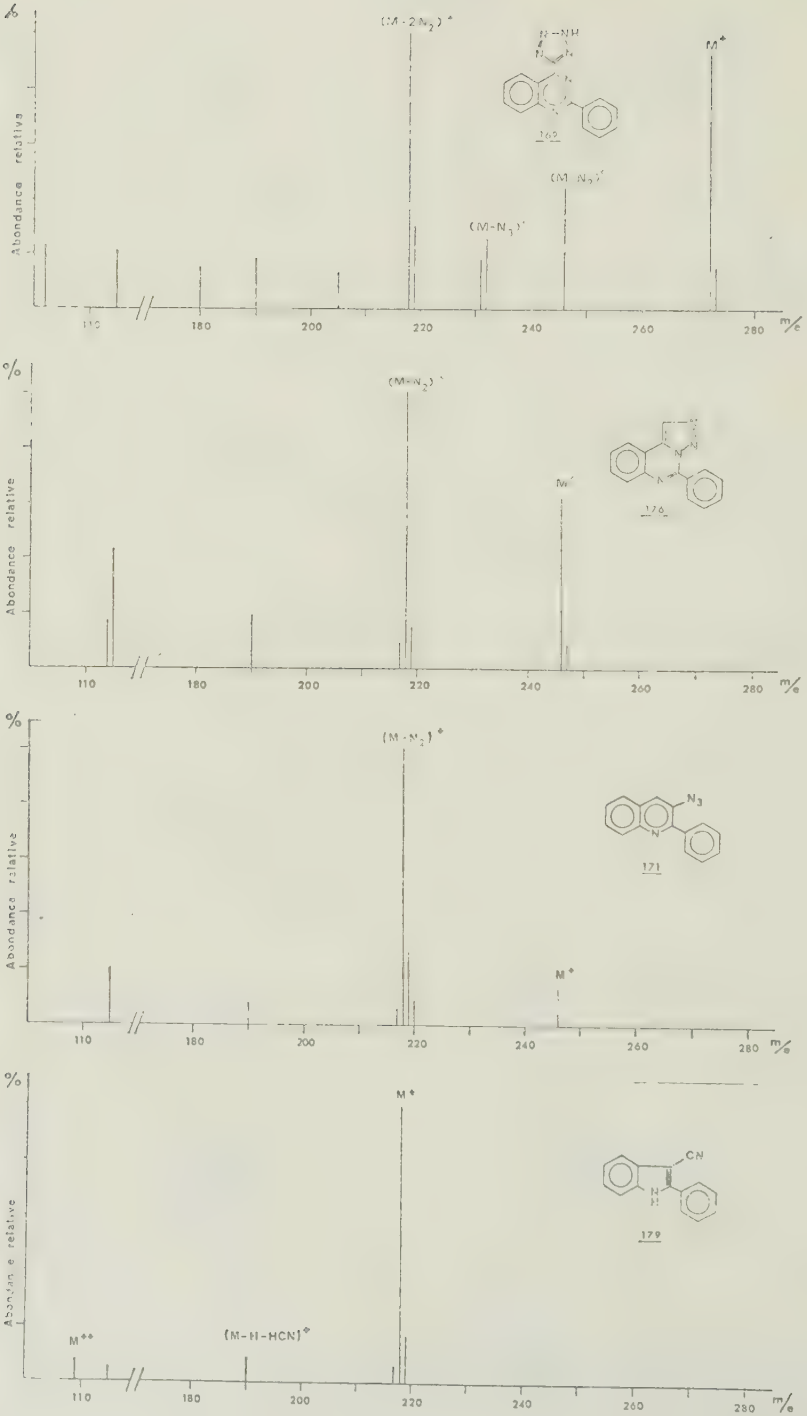

%
Abondance relative
(M-2N2)+
M+
(M-N3)'
(M-N3)'
162
110
180
200
220
240
260
280
m/e
%
Abondance relative
(M-N2)'
M'
176
110
180
200
220
240
260
280
m/e
%
Abondance relative
(M-N2)+
N3
171
M+
110
180
200
220
240
260
280
m/e
%
Abondance relative
M+
CN
179
M++
(M-H-HCN)+
110
180
200
220
240
260
280
m/e

Fig. 8

PARTIE EXPERIMENTALE

1. GENERALITES

Les spectres de résonance magnétique nucléaire (RMN) sont enregistrés sur deux appareils Varian A-60 (60 MHz) et Varian anaspect EM360 (60 MHz) avec le tétraméthylsilane (TMS) comme référence interne. Les spectres de résonance magnétique du ^{13}C (RMC) sont enregistrés sur un appareil Bruker HX-90 (22,63 MHz) fonctionnant en mode Fourier. Les déplacements chimiques du ^{13}C sont indiqués par rapport au TMS (δ_C = 0,00) avec le deutérochloroforme comme standard interne (δ_C = 76,9 ppm), les champs faibles étant comptés positivement.

Les spectres de masse (SM) sont faits avec un appareil Bell & Howell CEC 21-490 fonctionnant à 70 eV, avec une température de source de 200°.

Les spectres d'absorption infrarouge (IR) sont enregistrés sur un spectromètre Beckman IR-20 A.

Les spectres d'absorption ultraviolette (UV) sont enregistrés sur un spectromètre Beckman DB-G.

Les microanalyses sont effectuées par M.E.Thommen (Institut de chimie organique de l'Université de Bâle), par Dr K. Eder (Laboratoire microchimique, Genève) et par le service de microanalyses de l'Université de Marburg (Allemagne).

Les points de fusion (F), pris sur un microscope à points de fusion Reichert, sont corrigés.

Les pyrolyses sont effectuées sur deux appareils :

- l'appareil A comporte un tube de quartz, de dimensions 32 x 2 cm., chauffé par un four Heraeus RoK 3/30. La pression est indiquée par une jauge Pirani 11 Edwards ou Penning 8 Edwards. Le vide est fait par une pompe Speedivac ISC 30 A à un étage et une pompe à diffusion à mercure (performance 10^{-3} Torr) ou une pompe "Diffstak" Edwards (performance 10^{-5} Torr);
- l'appareil B comporte un tube de quartz, de dimensions 55 x 3 cm., chauffé par un four Solo. La pression est lue sur un manomètre à mercure calibré. Le vide est fait par une pompe Hoover et une pompe à diffusion à huile de silicone (performance 10^{-3} Torr).

On utilise généralement l'appareil A. L'appareil B, chaque fois utilisé, sera mentionné explicitement.

Quelques pyrolyses sont faites à 1 Torr, pression établie par le passage de l'azote comme gaz porteur à travers une colonne capillaire partiellement remplie de poudre de verre [13].

Les chromatographies sur couche mince sont effectuées sur des rouleaux "Alurolle" avec revêtement de gel de silice 60 F 254 (épaisseur 0,20 mm.) de la firme Merck (Darmstadt).

Les chromatographies sur colonne sont généralement faites avec l'alumine 90 (standard, activité II-III) de Merck. Les chromatographies faites avec le gel de silice 60 Merck (70-230 mesh) sont mentionnées explicitement.

Les analyses par chromatographie en phase gazeuse sont effectuées sur :

- un appareil Carlo Erba Fractovap Mod. GV (détecteur à ionisation de flamme) muni d'une colonne OV 17 10 %, de longueur 1,80 m. et de diamètre 2 mm.;

- un appareil Hewlett-Packard 5750 G (détecteur à conductivité thermique, avec hydrogène comme gaz porteur), utilisant une colonne Carbowax 20 M 10 % sur Varaport, de longueur 3 m. et de diamètre 4 mm..

Les séparations par chromatographie en phase gazeuse préparative sont faites sur appareil Varian Aerograph (détecteur à conductivité thermique) muni d'une colonne Carbowax 20 M 20 % sur Chromosorb WAW 60/80, de longueur 3 m. et de diamètre 8 mm..

Abréviations utilisées :

Ether de pétrole : fraction d'intervalle d'ébullition 40-60°.
DMF : diméthylformamide.
R_F : vitesse relative de la limite frontale d'une zone (chromatographie sur couche mince).
t_R : temps de rétention (chromatographie en phase gazeuse).
SM : les abondances relatives des fragments sont exprimées en pourcentage du pic de base.
IR : s = fort; b = large; m = moyen; w = faible.
RMN : s = singulet; d = doublet; t = triplet.
Les constantes de couplage J sont exprimées en Hz.
RMC : sec = Carbone secondaire; tert = tertiaire; qua = quaternaire.

2. PROPRIETES NUCLEOPHILES ET ELECTROPHILES DES CARBENES.

2.1. Réarrangements des phényl pyridyl-2 carbènes.

2.1.1. Synthèses des précurseurs

2.1.1.1. m-Méthoxyphényl-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 78

m-Anisonitrile

Ce produit est préparé d'après la méthode de Hodgson [48]. A 25 g (203 mmol) de m-anisidine dissous dans 75 ml d'acide sulfurique concentré (d = 1,84) et 125 ml d'eau, on ajoute une solution de 18,75 g (272 mmol) de nitrite de sodium dans 90 ml d'eau et 200 g de glace. L'excès d'acide est éliminé en ajoutant la solution de diazotation à un mélange de 125 g de carbonate de calcium et de 125 g de glace. Après filtration, le filtrat est versé sur une solution de 62,5 g de cyanure cuivreux et de 125 g de cyanure de potassium dans 300 ml d'eau. Le nitrile formé est séparé du mélange réactionnel par entraînement à la vapeur, extrait par l'éther et séché sur sulfate de magnésium. On isole 11,2 g (41 %) d'un liquide incolore, Eb. 107-110°/11 Torr (lit. [49] Eb. 116-120°/13 Torr)

SM : m/e = 134 ($[M+1]^+$, 9); 133 ($[M]^+$, 100); 118 ($[M-CH_3]^+$, 9); 103 ($[M-OCH_2]^+$, 69); 90 (66); 76 (20); 64 (26); 63 (33); 43 (32).

IR : (film) : 3080 (w); 2950 (w); 2240 (CN, s); 1600 (s); 1490 (s); 1450 (s); 1270 (s); 1150 (m); 1050 (s); 880 (m); 790 (m); 690 (m) cm^{-1}.

m-Méthoxyphényl pyridyl-2 cétone 76

Cette préparation est faite d'après la méthode de French et Sears [16].

Dans un ballon à deux cols refroidi à -40° et parcouru par un courant d'azote, sont placés 54 ml (81 mmol) d'une solution 1,50 M de butyllithium dans l'hexane, dissous dans 100 ml d'éther anhydre. On verse lentement une solution de 11,9 g (75,3 mmol) de bromo-2 pyridine dans 100 ml d'éther anhydre. La solution de pyridyl-2 lithium de couleur rouge vif est agitée pendant 10 minutes. On ajoute goutte à goutte 10 g (75,1 mmol) de m-anisonitrile dans 100 ml d'éther anhydre et agite pendant 2 heures à -40°. On hydrolyse avec 100 ml d'acide chlorhydrique à 10 %. La phase organique est encore extraite avec 2 fractions de 100 ml d'acide chlorhydrique à 30 %. Les phases acides sont refluées pendant 1 h.. On neutralise par de la soude à 30 %, extrait avec de l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. Le résidu brun est recristallisé dans l'éther de pétrole. On obtient 9,2 g (57 %) de cristaux blancs, F. 69-70°.

SM : m/e : 214 ($[M+1]^+$, 10); 213 ($[M]^+$, 70); 212 (41); 198 ($[M-CH_3]^+$, 49); 185 (49); 184 (49); 170 (15); 155 (25); 136 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 108 (57); 92 (60); 78 (43); 77 (65); 64 (36); 52 (32).

IR : (KBr) : 2960 (w); 1660 (C=O, s); 1580 (m); 1440 (m); 1310 (s); 1250 (m); 1150 (m); 1040 (m); 990 (m); 840 (m); 800 (m); 750 (m); 710 (m) cm^{-1}.

$C_{13}H_{11}NO_2$ (213,24)	Calc.	C 73,22	H 5,20	N 6,57 %
	Tr.	C 73,40	H 5,10	N 6,88 %

Hydrazone de la m-méthoxyphényl pyridyl-2 cétone

Ce produit est préparé d'après la méthode de Szmant et Harmuth [50].

On reflue 8,0 g (37,5 mmol) de la cétone précédente et 5,0 g (100 mmol) d'hydrate d'hydrazine dans 300 ml d'éthanol pendant 15 h.. On évapore à sec, reprend le mélange avec du chloroforme, lave avec de l'eau pour éliminer les traces d'hydrate d'hydrazine et sèche sur sulfate de magnésium. L'évaporation du solvant laisse une huile rouge qu'on ne purifie pas davantage. Rdt : 7,8 g (92 % brut).

SM : m/e = 227 ($[M]^+$, 24); 226 ($[M-1]^+$, 100); 211 (15); 199 (19); 198 (16); 184 (30); 167 (18); 156 (31); 154 (36); 78 (28); 51 (18).

m-Méthoxyphényl-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 78

Ce produit est synthétisé selon la méthode de Boyer [17].

Un mélange de 7,5 g (33 mmol) de l'hydrazone précédente et 15,3 g (66 mmol) d'oxyde d'argent [51] dans 500 ml de chloroforme est refluë pendant 48 h.. Il se dépose sur les parois du récipient une mince couche d'argent métallique. On filtre, évapore le solvant et recristallise le solide brun dans un mélange éther-éther de pétrole 20:80. Rdt : 4,30 g (58 %) de cristaux jaunes, F. 98-99°.

SM : m/e = 226 ($[M+1]^+$, 8); 225 ($[M]^+$, 18); 197 ($[M-N_2]^+$, 77); 183 (15); 182 ($[M-N_2-CH_3]^+$, 100); 168 (11); 167 (21); 154 (64); 127 (22); 78 (6); 63 (10); 51 (10).

IR (KBr) : 1600 (w); 1580 (w); 1460 (w); 1290 (w); 1250 (s); 1160 (m); 1050 (m); 790 (m); 740 (m); 700 (m) cm^{-1}.

$C_{13}H_{11}N_3O$ (225,28)	Calc.	C 69,31	H 4,93	N 18,66 %
	Tr.	C 69,50	H 4,76	N 18,60 %

2.1.1.2. (Biphénylyl-4)-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 79

Cyano-4 biphényle

Ce produit est synthétisé à partir de l'acide biphényl-4 carboxylique, en trois étapes.
On chauffe à reflux 16 g (80,7 mmol) d'acide biphényl-4 carboxylique dans 32 g de chlorure de thionyle pendant 2 h.. L'évaporation de l'excès de chlorure de thionyle laisse un solide gris qu'on recristallise dans l'hexane. Rdt : 15,1 g (86 %), F. 111-113°C (lit. [52] 113°C).

On dissout 15,1 g (69,7 mmol) de chlorure de l'acide biphényl-4 carboxylique ainsi obtenu dans 500 ml de chlorure de méthylène sec. On fait passer un courant d'ammoniac gazeux pendant ½ h.. On laisse reposer pendant une nuit, filtre le précipité et le lave avec de l'eau. On le sèche au four à 100°C pendant quelques heures. Rdt : 12,0 g (87 %) de biphényl-4 carboxamide, F. 218-221°C (lit. [53] 221-222°C).

On chauffe à reflux 12,0 g (60,8 mmol) de biphényl-4 carboxamide dans 16 ml de chlorure de thionyle pendant 4 h. [54]. On verse la solution refroidie dans 300 ml d'éther. On lave la phase organique par une solution de carbonate de sodium à 10 % et sèche sur du sulfate de magnésium. Après évaporation, on obtient un solide gris qu'on recristallise dans un mélange éthanol/éther de pétrole 20:80. Rdt : 8,70 g (80 %) de cyano-4 biphényle, F. 86-88°C (lit. [55] 88°C).

SM : m/e = 180 ($[M+1]^+$, 13); 179 ($[M]^+$, 100); 178 (13); 177 (8); 151 (5); 150 (7); 77 (6).

IR ($CHCl_3$) : 3010 (b); 2240 (C≡N, s); 1615 (s); 1490 (s); 1010 (w) cm^{-1}.

Biphénylyl-4 pyridyl-2 cétone 77

Sous atmosphère d'azote, 6,0 g (38 mmol) de bromo-2 pyridine dans 50 ml d'éther sec sont versés lentement sur 27 ml (40,5 mmol) d'une solution 1,5 M de butyllithium dans l'hexane refroidie à -40°. On agite pendant 10 min.. On ajoute goutte à goutte à la solution de pyridyl-2 lithium 6,8 g (37,9 mmol) de cyano-4 biphényle dissous dans 120 ml d'éther absolu. On laisse réagir à -40° pendant 2 heures. On hydrolyse par 100 ml d'acide chlorhydrique à 10 %, puis extrait encore la phase organique par trois fractions de 50 ml d'acide chlorhydrique à 30 %. La phase acide est chauffée à reflux pendant 1 heure. On neutralise avec de la soude à 30 % et extrait avec de l'éther. Le résidu jaune est recristallisé dans l'éther de pétrole. Rdt : 4,25 g (43 %) de cristaux incolores, F. 98-99°.

SM : m/e : 260 ($[M+1]^+$, 12); 259 ($[M]^+$, 72); 258 (25); 231 (13); 230 (74); 229 (9); 182 (19); 181 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 153 (37); 152 (54); 151 (13); 127 (6); 115 (4); 78 (5).

IR ($CHCl_3$) : 3100 (w); 1660 (C=O, s); 1600 (s); 1400 (w); 1300 (s); 1280 (w); 1160 (w); 995 (m); 930 (s); 850 (m) cm^{-1}.

$C_{18}H_{13}NO$ (259,31)	Calc.	C 83,36	H 5,06	N 5,40 %
	Tr.	C 83,52	H 4,93	N 5,63 %

Hydrazone de la biphénylyl-4 pyridyl-2 cétone

3,25 g (12,5 mmol) de la cétone précédente et 1,67 g (33,4 mmol) d'hydrate d'hydrazine sont chauffés à reflux dans 120 ml d'éthanol pendant 15 h.. On obtient une huile rouge : 3,10 g (91 % brut).

SM : m/e = 273 ($[M]^+$, 16); 272 (100); 257 (18); 244 (13); 166 (18); 78 (10).

IR (film) : 3200 (b); 1600 (m); 1580 (w); 1500 (m); 1450 (w); 1410 (w); 1070 (w); 770 (s); 700 (s) cm^{-1}.

(Biphénylyl-4)-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 79

Un mélange de 3,10 g (11,3 mmol) de l'hydrazone précédente et 5,3 g (22,9 mmol) d'oxyde d'argent dans 250 ml de chloroforme est chauffé à reflux pendant 48 h.. Après filtration et évaporation du solvant, on obtient une masse brune qui est sublimée (160°/0,05 Torr) et recristallisée dans l'éthanol. Rdt : 1,66 g (54 %) de paillettes jaunes, F. 170-171°.

SM : m/e = 272 ($[M+1]^+$, 1,5); 271 ($[M]^+$, 6); 244 (21); 243 ($[M-N_2]^+$, 100); 242 (19); 241 (7); 217 (3); 216 (2); 215 (5); 189 (3); 165 (3); 121 (7).

IR (KBr) : 3040 (w); 1550 (m); 1450 (m); 1030 (w); 850 (w); 770 (s); 740 (s); 690 (s) cm^{-1}.

$C_{18}H_{13}N_3$ (271,32)	Calc.	C 79,68	H 4,83	N 15,49 %
	Tr.	C 79,69	H 4,72	N 15,44 %

2.1.2. Pyrolyses.

2.1.2.1. Pyrolyse de la m-méthoxyphényl-3 v-triazolo[1,5-a] pyridine 78

600 mg (2,66 mmol) de 78 sont pyrolysés à $400^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 15 h. (température de sublimation 85°). Il se dépose un mélange de produits carbonisés et de solide jaune clair. Ce dernier est solubilisé dans du chloroforme et on obtient 118 mg de solide brun (22,5 % brut). L'analyse par chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme) montre deux taches principales de R_F : 0,56 et 0,43.

Le pyrolysat est chromatographié sur colonne (1,5 x 40 cm.; support : gel de silice). On élue par l'hexane pur, puis par un mélange d'hexane/éther. Les fractions sont de 50 ml chacune.

- fraction 13-14 (hexane/éther : 8,5:1,5) : 30 mg (5,7 %) de méthoxy-1 carbazole, F. $68-70^{\circ}$ (lit. [56] $69-70^{\circ}$)

SM : m/e = 198 ($[M+1]^+$, 15); 197 ($[M]^+$, 100); 196 (4); 183 (11); 182 (62); 168 (13); 167 (64); 166 (16); 154 (36); 139 (11).

IR (KBr) : 3400 (N-H, b); 2940 (w); 1590 (m); 1460 (m); 1440 (m); 1400 (w); 1360 (m); 1260 (m); 1240 (m); 1100 (m); 1020 (w); 790 (w); 750 (s) cm^{-1}.

- fraction 18-21 (hexane-éther : 8:2) : 54 mg (10,3 %) de méthoxy-3 carbazole, F. $149-151^{\circ}$ (lit. [57] $151-152^{\circ}$).

SM : m/e = 198 ($[M+1]^+$, 15); 197 ($[M]^+$, 100); 196 (9); 183 (12); 182 (81); 181 (5); 168-166 (métastable); 154 (26); 127 (10).

IR (KBr) : 3400 (N-H, b); 2920 (m); 1590 (m); 1470 (s); 1340 (m); 1300 (m); 1260 (w); 1220 (m); 1170 (w); 1040 (m); 850 (m); 820 (s); 750 (m); 730 (m); 620 (m) cm^{-1}.

Recherche des méthoxy-8 et méthoxy-10 pyrido[2,1-a]isoindoles : le spectre RMN du pyrolysat brut dans l'acide trifluoro-acétique deutéré ne montre pas de pics dans la région de déplacement chimique δ = 5-6. Le contenu du tube RMN est ensuite dilué dans trois fois sa quantité d'eau. On filtre le mélange de méthoxy-1 et méthoxy-3 carbazoles précipités et ajoute des pastilles de potasse au filtrat. La couleur vire du vert au brun mais il n'y a pas de précipité qui se forme. Le test ne permet donc pas de conclure à la présence d'espèces pyrido-isoindoles.

2.1.2.2. Pyrolyse de la (biphénylyl-4)-3 v-triazolo[1,5-a] pyridine 79

300 mg (1,11 mmol) de 79 sont pyrolysés à $400^{o}/10^{-3}$ Torr pendant 6 h. (température de sublimation : 145-150°). Le pyrolysat se présente sous la forme d'un solide jaune qui est dissous dans l'acétone et recristallisé dans l'éthanol. Rdt : 227 mg (84 %) de phényl-2 carbazole, F. 279-281° (lit. [20a] 280-281°).

Une chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme) montre une seule tache (R_F = 0,54).

SM : m/e = 244 ($[M+1]^+$, 20); 243 ($[M]^+$, 100); 242 (15); 241 (14); 240 (6); 216 (2); 121,5 ($[M]^{++}$, 10).

IR (KBr) : 3400 (N-H, m); 1600 (w); 1430 (m); 1320 (w); 1240 (w); 740 (s); 720 (m); 690 (s) cm^{-1}.

RMN (DMSO-d_6) : δ = 8,15-8,02 (m, 2 H, H(C-1) et H(C-8)) 7,8-7,25 (m, 10 H, H(C-3) à H(C-7) et H du groupe phényle).

Le spectre RMN du pyrolysat brut dans l'acide trifluoroacétique deutéré ne permet pas de déceler la présence de phényl-9 pyrido[2,1-a]isoindole (absence de pics dans la région δ = 5-6). Il n'y a pas non plus de précipité en milieu basique.

2.2. Réarrangements des phényl pyridyl-4 carbènes.

2.2.1. Synthèses et marquages au ^{13}C des précurseurs.

2.2.1.1. Phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 98

Acide isonicotinique carbonyl-^{13}C 95

Ce produit est préparé à partir du pyridyl-4 lithium et du carbonate de barium ^{13}C (91,8 % d'atome ^{13}C, des Bio-Rad Laboratories, Californie) en suivant la méthode décrite pour la synthèse de l'acide nicotinique carbonyl ^{13}C [7]. Rdt : 61 %, F. 295-301° (lit. [58] 301-304°).

SM : m/e = 125 ($[M+1]^+$, 9); 124 ($[M]^+$, 100); 123 (10); 107 ($[M-OH]^+$, 26); 106 (10); 79 (4); 78 (29); 77 (3); 51 (26).

Benzoyl-4 pyridine carbonyl-^{13}C 96

A 1,26 g (10,2 mmol) d'acide isonicotinique carbonyl-^{13}C contenu dans un ballon à trois cols équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant, on ajoute 8 ml de chlorure de thionyle fraîchement distillé. Le mélange est porté à reflux avec agitation pendant 90 min.. Le chlorure de thionyle est évaporé à la pompe à eau. On ajoute 10 ml de benzène sec, refroidit à 0° et verse 4 g de chlorure d'aluminium finement broyés. On chauffe à reflux avec forte agitation mécanique pendant 5 h.. Le mélange est ensuite versé sur une solution de 30 g de glace et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré. On extrait la phase acide par trois fractions de 30 ml d'éther. La phase acide est reprise et basifiée par une solution concentrée de soude jusqu'à dissolution complète de l'hydroxyde d'aluminium : un solide brun se sépare à la surface. On extrait par trois fractions de 30 ml de chloroforme, lave avec de l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation à sec, on obtient un solide brun qui est purifié par sublimation (50°/0,05 Torr). Rdt : 1,78 g (95 %) d'une poudre blanche, F. 71-72° (lit. [59] 72-73°).

SM : m/e = 185 ($[M+1]^+$, 15); 184 ($[M]^+$, 81); 183 (9); 107 (10); 106 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 105 (9); 78 (9); 77 (35); 51 (17).

Phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 98

La cétone précédente est transformée en son hydrazone d'après la méthode de Szmant et Harmuth [50]. Rdt : 90 %. L'hydrazone de la benzoyl-4 pyridine carbonyl-^{13}C est ensuite oxydée en phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C d'après la méthode de Reimlinger [60]. Rdt : 70 %, F. 65-66° (déc.)

SM : m/e = 196 ($[M]^+$, 6); 168 ($[M-N_2]^+$, 100); 141 (33); 140 (41); 78 (16).

2.2.1.2. Biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane [22]

Biphénylyl-4 pyridyl-4 cétone

Ce produit est obtenu par une réaction de Friedel-Crafts entre le chlorure de l'acide isonicotinique et le biphényle. Rdt. : 50 % (lit. [21] : 42 %), F. 154-156° (lit. [21] : 155°).

Hydrazone de la biphénylyl-4 pyridyl-4 cétone

Un mélange de 4,30 g (16,6 mmol) de la cétone précédente, 6 g d'hydrate d'hydrazine et 2 g de chaux vive dans 50 ml d'éthanol est chauffé à reflux pendant 16 h.. Après filtration et évaporation du solvant, le résidu jaune est repris dans 100 ml de chloroforme et extrait plusieurs fois pour éliminer les traces d'hydrate d'hydrazine. Après séchage et évaporation à sec, le résidu est recristallisé dans un mélange éthanol/éther de pétrole 90:10. On obtient 2,60 g (57 %) d'aiguilles jaunes, F. 166-169°.

SM : m/e = 274 ($[M+1]^+$, 18); 273 ($[M]^+$, 100); 257 (16); 243 (9); 154 (12); 152 (14); 78 (8).

IR (KBr) : 3100 (w); 1600 (m); 1560 (s); 1400 (m); 830 (s); 760 (m); 730 (m); 690 (m) cm^{-1}.

$C_{18}H_{15}N_3$ (273,34)	Calc.	C 79,10	H 5,54	N 15,37 %
	Tr.	C 79,00	H 5,63	N 15,36 %

Biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane

On agite un mélange de 2,50 g (9,2 mmol) de l'hydrazone précédente et 3,5 g de dioxyde de manganèse actif [61] dans 30 ml de chloroforme pendant 2 h. à 22°. On filtre, évapore à sec et recristallise dans un mélange de chlorure de méthylène/éther de pétrole 80:20. On obtient 1,45 g (58 %) d'aiguilles rouges, F. 111-112° (déc.).

SM : m/e = 271 ($[M]^+$, 2); 254 (40); 244 (38); 243 ($[M-N_2]^+$, 100); 242 (23); 215 (16); 181 (7); 167 (10).

IR (KBr) : 2060 ($-N^+\equiv N$, s); 1600 (s); 1560 (m); 770 (m); 690 (m) cm^{-1}.

$C_{18}H_{13}N_3$ (271,32)	Calc.	C 79,68	H 4,83	N 15,49 %
	Tr.	C 79,67	H 4,98	N 15,57 %

2.2.1.3. Biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 108 [22]

Biphénylyl-4 pyridyl-4 cétone-^{13}C

On chauffe à reflux 1,72 g (14 mmol) d'acide isonicotinique carbonyl-^{13}C dans 17 g de chlorure de thionyle fraîchement distillé pendant 90 min.. On évapore l'excès de chlorure de thionyle à la pompe à eau et ajoute 15 ml de sulfure de carbone anhydre et 1,85 g (12 mmol) de biphényle. Sous forte agitation mécanique et à température ambiante, on ajoute 5,5 g de chlorure d'aluminium finement broyés. Le mélange est porté à reflux 3 h.. Après évaporation du sulfure de carbone, on traite le résidu brun avec 77 ml d'eau glacée et 13 ml d'acide chlorhydrique 1,2 N. Le solide jaune formé est filtré et suspendu dans 77 ml d'eau. On basifie avec de la soude concentrée jusqu'à dissolution complète de l'hydroxyde d'aluminium. On extrait avec 300 ml de chlorure de méthylène, lave avec de l'eau et sèche sur chlorure de calcium. Après évaporation, on recristallise le résidu dans l'éthanol absolu. Rdt : 1,6 g (51 %) de cristaux blancs, F. 153-155° (lit. [21] 155° pour le produit non marqué).

Biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 108

La cétone marquée au ^{13}C est transformée en hydrazone (rdt : 55 %) et en diazométhane correspondants (rdt : 59 %) de la même manière que la cétone non marquée.

SM : m/e = 272 ($[M]^+$, 3); 246 (56); 245 (45); 244 ($[M-N_2]^+$, 100); 243 (38); 216 (17); 182 (25); 168 (14).

2.2.1.4. p-Cyanophényl pyridyl-4 diazométhane

(p-Nitrobenzyl)-4 pyridine [62]

A 25,5 g (151 mmol) de benzyl-4 pyridine, on ajoute sous refroidissement 61,5 g d'acide sulfurique concentré (d = 1,84) puis une solution de 13 ml d'acide nitrique à 65 % (d = 1,4) et de 30,5 g d'acide sulfurique concentré. On laisse agiter à 22° pendant 16 h.. On dilue avec 50 ml d'eau et alcalinise à pH 12 par une solution de soude 3 N. On extrait avec 1,5 l d'éther, lave avec de l'eau et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation, on obtient une huile brune qui se prend en masse. On recristallise dans l'éthanol aqueux à 70 %. Rdt : 24,6 g (76 %), F. 73-74° (lit. [62] 74°).

SM : m/e = 215 ($[M+1]^+$, 15); 214 ($[M]^+$, 100); 213 (14); 197 (43); 168 (34); 167 (69); 139 (15); 115 (9); 78 (6).

IR ($CHCl_3$) : 3040 (w); 2960 (m); 1950 (w); 1600 (s); 1530 (NO_2, s); 1420 (m); 1350 (NO_2, s); 1110 (w); 860 (m); 820 (m) cm^{-1}.

(p-Nitrobenzoyl)-4 pyridine

On dissout 24 g (112 mmol) de (p-nitrobenzyl)-4 pyridine dans 50 ml d'acide acétique glacial. On ajoute ensuite une solution de 24,4 g (82 mmol) de dihydrate de bichromate de sodium dans 40 ml d'eau et 260 ml d'acide acétique glacial. Le mélange est chauffé à reflux pendant 48 h.. Après refroidissement on traite le mélange par 130 g d'acide tartrique dans 200 ml d'acide acétique glacial. On alcalinise à pH 12 par de la soude concentrée, extrait avec 1,5 l de chloroforme, lave avec l'eau et sèche. Après évaporation, on obtient une huile vert sombre qu'on passe sur une colonne de chromatographie (éluant : chloroforme). On recueille la fraction jaune, évapore et recristallise dans un mélange éthanol/éther de pétrole 20:80. On obtient 13,6 g (53 %) de cristaux jaunes; F. 121-122° (lit. [63] 121-122° et [62] 123-124°).

SM : m/e = 229 ($[M+1]^+$, 10); 228 ($[M]^+$, 67); 150 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 120 (11); 106 (22); 104 (22); 78 (29).

IR (KBr) : 3040 (w); 1670 (C=O, s); 1600 (m); 1530 (NO_2, s); 1410 (m); 1350 (NO_2, s); 1280 (s); 940 (m); 850 (m); 710 (m); 660 (m) cm^{-1}.

(p-Aminobenzoyl)-4 pyridine [63]

Une solution de 13 g (57 mmol) de (p-Nitrobenzoyl)-4 pyridine dans 900 ml d'éthanol est chauffée à 60-70°. On ajoute 115 ml d'une solution aqueuse d'ammoniaque à 25 % et fait passer un débit rapide de sulfure d'hydrogène pendant 2 h.. Le mélange réactionnel devient progressivement brun sombre. On chauffe à reflux pendant 1 h. pour chasser l'excès de sulfure d'hydrogène. On évapore à sec et recristallise le résidu dans l'eau. Rdt : 9,4 g (83 %) de plaques oranges, F. 154-155° (lit. [63] 154-155°).

SM m/e = 199 ($[M+1]^+$, 17); 198 ($[M]^+$, 56);
120 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 78 (3); 65 (12).

IR (KBr) : 3460 (N-H, w); 3320 (N-H, w); 3160 (w);
1650 (C=O, s); 1600 (s); 1420 (w); 1320 (m);
1300 (s); 860 (w); 840 (w); 770 (w); 690 (m) cm^{-1}.

(p-Cyanobenzoyl)-4 pyridine

9 g (45,4 mmol) de (p-aminobenzoyl)-4 pyridine sont dissous dans 9 g d'acide sulfurique concentré (d = 1,84) et 60 ml d'eau. On diazote à 0-5° avec une solution de 5,04 g de nitrite de sodium dans 60 ml d'eau. Le mélange de diazotation est ensuite versé avec précaution dans une solution de 13,05 g de pentahydrate de sulfate de cuivre et 13,95 g de cyanure de potassium dans 150 ml d'eau, chauffée à 95°. On termine la réaction en refluant pendant ¼ h.. On alcalinise à pH 8 avec une solution de soude 3 N et extrait par 500 ml de chloroforme. Après séchage et évaporation, on obtient un solide brun qu'on passe sur une colonne de chromatographie (éluant : chloroforme) avant de purifier par sublimation (110°/0,05 Torr). Rdt : 4,50 g (48 %) de cristaux blancs, F. 129-130°.

SM : m/e = 209 ($[M+1]^+$, 7); 208 ($[M]^+$, 39); 130 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 106 (8); 78 (14).

IR (KBr) : 3060 (w); 2240 (C≡N, m); 1675 (C=O, s);
1610 (w); 1550 (w); 1420 (s); 1290 (s) cm^{-1}.

$C_{13}H_8N_2O$ (208,22)	Calc.	C 74,99	H 3,87	N 13,45 %
	Tr.	C 75,02	H 3,70	N 13,56 %

Hydrazone de la (p-cyanobenzoyl)-4 pyridine

On chauffe à reflux 4 g (19,2 mmol) de la cétone précédente et 3 g d'hydrate d'hydrazine dans 70 ml d'éthanol pendant 16 h.. Après évaporation, on reprend dans 150 ml de chloroforme, lave par de l'eau et sèche. L'évaporation du solvant laisse un solide jaune qui est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rdt : 2,8 g (66 %) de paillettes jaunes, F. 183-185°.

SM : m/e = 223 ($[M+1]^+$, 15); 222 ($[M]^+$, 100); 221 (17); 206 (16); 194 (11); 144 (11); 102 (15); 78 (21).

IR (KBr) : 3400 (N-H, m); 3300 (N-H,w); 3200 (w); 2240 (C≡N, s); 1650 (m); 1610 (m); 1580 (s); 1510 (w); 1420 (s); 1220 (w); 1110 (w); 840 (s); 750 (w) cm^{-1}.

$C_{13}H_{10}N_4$ (222,25)	Calc.	C 70,26	H 4,53	N 25,21 %
	Tr.	C 70,33	H 4,40	N 25,05 %

p-Cyanophényl pyridyl-4 diazométhane

On agite à 22° un mélange de 2,5 g (11,3 mmol) de l'hydrazone précédente et 3,9 g de dioxyde de manganèse actif dans 100 ml de chloroforme pendant 2 h.. On filtre, évapore le solvant et recristallise le solide rouge obtenu dans un mélange de chlorure de méthylène/éther 20:80. Rdt : 1,56 g (63 %) de cristaux rouges, F. 126-128° (déc.).

SM : m/e = 220 ($[M]^+$, 9); 194 (15); 193 (20); 192 ($[M-N_2]^+$, 100); 191 (19); 165 (25); 164 (42); 130 (30).

IR (KBr) : 2240 (C≡N, m); 2060 ($-N^+\equiv N$, s); 1600 (s); 1500 (w); 1300 (w); 1220 (w); 1000 (m); 850 (m); 820 (m) cm^{-1}.

$C_{13}H_8N_4$ (220,24)	Calc.	C 70,90	H 3,66	N 25,44 %
	Tr.	C 70,87	H 3,55	N 25,69 %

2.2.1.5. p-Cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105

Benzyl-4 pyridine méthylène-^{13}C 99

Ce produit a été synthétise d'après la méthode de LaForge [64].

5,34 g (29,0 mmol) de benzoyl-4 pyridine carbonyl-^{13}C sont dissous dans 100 ml d'acide chlorhydrique à 10 %. On ajoute 25 g d'amalgame zinc-mercure [65] et chauffe à reflux pendant 18 h.. Après neutralisation par une solution de soude à 10 %, il apparaît un précipité blanc floconneux qui consiste en un sel double de zinc/benzyl-4 pyridine et d'hydroxyde de zinc. Ce précipité est suspendu dans une solution aqueuse d'acétone à 70 % et chauffé à reflux pour dissoudre le sel double de zinc/benzyl-4 pyridine. On filtre, évapore le filtrat. Le résidu solide est ajouté à une solution de carbonate de potassium à 50 % qu'on chauffe à reflux pendant 10 min.. Une huile se sépare à la surface. On extrait par l'éther et sèche sur sulfate de magnésium. Après évaporation, on obtient une huile jaune qui est directement utilisée pour l'étape suivante. Rdt : 3,7 g (75 % brut) (lit. [64] 64 %).

SM : m/e = 171 ($[M+1]^+$, 13); 170 ($[M]^+$, 100); 169 (70); 168 (34); 142 (5); 141 (9); 140 (4); 115 (8); 92 (20).

p-Cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105

Les modes opératoires suivis sont les mêmes que pour la synthèse des produits non marqués. Ainsi on obtient :

- 3,7 g (79 %) de (p-nitrobenzyl)-4 pyridine méthylène-^{13}C 100

SM : m/e = 216 ($[M+1]^+$, 14); 215 ($[M]^+$, 100); 214 (14); 198 (36); 197 (7); 169 (33); 168 (62); 167 (16); 140 (13); 116 (8); 78 (6).

- 2,27 g (58 %) de (p-nitrobenzoyl)-4 pyridine carbonyl-^{13}C 101

SM : m/e = 230 ($[M+1]^+$, 10); 229 ($[M]^+$, 77); 228 (7); 198 (36); 151 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 107 (23); 105 (18); 78 (25).

- 1,64 g (83 %) de (p-aminobenzoyl)-4 pyridine carbonyl-^{13}C 102

SM : m/e = 200 ($[M+1]^+$, 12); 199 ($[M]^+$, 67); 198 (32); 121 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 78 (12); 65 (9).

- 800 mg (46 %) de (p-cyanobenzoyl)-4 pyridine carbonyl-^{13}C 103

SM : m/e = 210 ($[M+1]^+$, 8); 209 ($[M]^+$, 51); 208 (11); 131 ($[M-C_5H_4N]^+$, 100); 107 (31); 78 (12); 51 (11).

- 614 mg (72 %) d'hydrazone de la (p-cyanobenzoyl)-4 pyridine carbonyl-^{13}C 104

SM : m/e = 224 ($[M+1]^+$, 17); 223 ($[M]^+$, 100); 222 (20); 207 (19); 195 (37); 145 (14); 102 (20); 78 (25).

- 450 mg (74 %) de p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105

SM : m/e = 221 ($[M]^+$, 10); 194 (24); 193 ($[M-N_2]^+$, 100); 192 (29); 166 (27); 165 (40); 131 (21).

2.2.2. Pyrolyses

2.2.2.1. Pyrolyse du phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 98

500 mg (2,55 mmol) de 98 sont pyrolysés à $500^{\circ}/10^{-3}$ Torr durant 20 h. (température de sublimation : 40°). Le pyrolysat est récolté par dissolution dans le chloroforme et purifié par sublimation (40°/0,05 Torr). On obtient 257 mg (60 %) d'aza-2 fluorène-^{13}C, F. 76-78° (lit. [66] 78°).

SM : m/e = 169 ($[M+1]^+$, 14); 168 ($[M]^+$, 100); 167 (21); 141 (24); 140 (11).

RMC ($CDCl_3$) : δ = 147,8 (qua,C(4a)); 138,2 (qua,C(4b)). Rapport des intégrations de pics : C(4a)/C(4b) env. 60:40 (voir p. 41 et 44)

2.2.2.2. Pyrolyse du biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane

300 mg (1,11 mmol) de ce produit sont pyrolysés à 400°/ 5.10^{-5} Torr pendant 24 h. (température de sublimation : 60°). 225 mg du produit de départ restent dans le ballon, décomposés probablement en l'azine correspondante : solide brun.

Le pyrolysat est solubilisé dans du dichlorométhane et élué sur une colonne de chromatographie (0,8 x 20 cm., support : gel de silice) avec du dichlorométhane puis du chloroforme. On obtient 32 mg (12 %) d'un solide blanc dont le R_F = 0,20 (éluant : chloroforme) et le point de fusion (170-171°) sont identiques à ceux du phényl-7 aza-2 fluorène synthétisé (voir p. 113).

SM : m/e = 244 ($[M+1]^+$, 19); 243 ($[M]^+$, 100); 242 (13); 215 (6); 213 (5); 166 (3); 121,5 ($[M]^{++}$, 6); 120,5 (5).

2.2.2.3. Pyrolyse du biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 108

Dans les mêmes conditions expérimentales, 174 mg (0,64 mmol) de 108 donnent 20 mg de pyrolysat brut. On chromatographie sur colonne et obtient 12 mg (8 %) de phényl-7 aza-2 fluorène-^{13}C pur, F. 170-171°.

SM : m/e = 245 ($[M+1]^+$, 20); 244 ($[M]^+$, 100); 243 (22); 216 (7); 215 (2); 214 (4); 167 (3); 122 ($[M]^{++}$, 5); 121 (5).

RMC ($CDCl_3$) : δ = 148,8 (qua, C(4a)); 138,3 (qua, C(4b)). Rapport des intégrations des pics : C(4a)/C(4b) env. 40:60 (voir p. 42 et 45).

Une solution de phényl-7 aza-2 fluorène-^{13}C dans du $CDCl_3$ est lentement oxydée par l'air en phényl-7 aza-2 fluorénone-^{13}C. Ce dernier est séparé par couche mince, extrait avec du chloroforme et soumis au spectre de masse.

SM : m/e = 258 ($[M]^+$, 100); 230 (3); 229 (7); 228 (6); 203 (7,5); 202 (6); 201 (8); 153 (6); 152 (8); 151 (4); 150 (2).

2.2.2.4. Pyrolyse du p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane

500 mg (2,27 mmol) de ce produit sont pyrolysés à $400^o/10^{-3}$ Torr pendant 15 h. (température de sublimation : 100^o). Le pyrolysat est dissous dans du chloroforme et purifié par sublimation (130^o/0,05 Torr). Rdt : 126 mg (29 %) de cristaux blancs, F. 165-166°. Une chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme/méthanol 9:1) révèle un seul produit (R_F = 0,40) qui est identifié comme étant le cyano-7 aza-2 fluorène.

SM : m/e = 193 ($[M+1]^+$, 14); 192 ($[M]^+$, 100); 191 (14); 167 (15); 166 (6); 165 (11); 164 (16); 139 (5); 138 (4); 78 (5).

IR (KBr) : 3060 (w); 2240 (C≡N, s); 1610 (s); 1570 (w); 1530 (w); 1470 (w); 1425 (s); 1210 (w); 1050 (w); 1030 (w); 825 (s); 765 (m); 715 (s) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) : δ = 8,93 (s, 1 H, H(C-1);
8,75 (d, J = 5 Hz, 1 H, H(C-3);
8,1-7,6 (m, 4 H, H(C-4), H(C-5), H(C-6) et H(C-8));
3,98 (s, 2 H, H(C-9).

RMC ($CDCl_3$) : voir p. 43 et 46.

$C_{13}H_8N_2$ (192,22)	Calc.	C 81,23	H 4,20	N 14,57 %
	Tr.	C 80,87	H 3,80	N 14,69 %

2.2.2.5. Pyrolyse du p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105

Dans les mêmes conditions expérimentales, 184 mg (0,83 mmol) de 105 sont pyrolysés en deux fois. Le pyrolysat est purifié par chromatographie sur colonne (éluant : chloroforme). On obtient 53 mg (33 %) de cyano-7 aza-2 fluorène-^{13}C.

SM : m/e = 194 ($[M+1]^+$, 15); 193 ($[M]^+$, 100); 192 (17); 168 (14); 167 (23); 166 (18); 165 (13); 140 (13); 139 (8); 78 (6).

RMC ($CDCl_3$) : δ = 147,0 (qua, C(4a)); 143,5 (qua, C(4b)).
rapport des intégrations des pics : C(4a)/C(4b) env. 65:35. (voir p. 43 et 46).

2.2.3. Synthèse d'un produit de référence : phényl-7 aza-2 fluorène 119 [22].

Ce produit est synthétisé par réduction de la phényl-7 aza-2 fluorénone, dont la préparation est inspirée de celle de l'aza-2 fluorénone, d'après la méthode de Fuson [23].

Mésitoyl-3 pyridine

Cette préparation est faite en suivant la littérature. Rdt : 65 % (lit. [23] 50,5 %), Eb. 100-104°/0,1 Torr (lit. [23] 96-98°/0,1 Torr).

SM : m/e = 226 ($[M+1]^+$, 17); 225 ($[M]^+$, 100); 224 (98); 210 (19); 195 (85); 147 ($[M-C_5H_4N]^+$, 85); 119 (40).

(Biphénylyl-4)-4 mésitoyl-3 pyridine

A 4,0 g de tournures de magnésium placés dans un ballon à trois cols de 1 l équipé d'un agitateur mécanique et d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium, on ajoute goutte à goutte une solution de 6,3 g de bromo-4 biphényle dans 30 ml d'éther anhydre. On amorce la réaction en agitant et en chauffant vers 30°. On ajoute ensuite pendant 1 h une solution de 32,2 g de bromo-4 biphényle dans 110 ml d'éther anhydre. Au réactif de Grignard ainsi formé (théoriquement 165 mmol), on ajoute 18,4 g (82 mmol) de mésitoyl-3 pyridine dans 40 ml d'éther anhydre. Un produit jaune visqueux se forme, qui est agité pendant 15 min.. On hydrolyse par 400 ml d'une solution saturée de chlorure d'ammonium. On sépare la phase organique qu'on lave successivement par des solutions à 10 % de carbonate de sodium, hydrogénocarbonate de sodium et enfin de l'eau. Après séchage et évaporation de l'éther, le résidu est recristallisé dans l'éthanol pour donner 16,0 g (52 %) de (biphénylyl-4)-4 mésitoyl-3 dihydro-1,4 pyridine.

On chauffe à reflux 14,0 g (37 mmol) de ce produit avec 9,1 g de chloranil dans 800 ml de benzène pendant 15 h.. La solution benzénique est extraite avec 5 fractions de 70 ml de soude à 10 % pour éliminer le tétrachlorohydroquinone. L'évaporation à sec du benzène laisse un résidu brun qui est repris dans l'éthanol et refluë sur charbon actif. Rdt : 8,7 g (63 %) de paillettes jaune brillant, F. 193-194°.

SM : m/e = 378 ($[M+1]^+$, 25); 377 ($[M]^+$, 85); 376 (35); 348 (100); 306 (19); 235 (18); 233 (18); 147 (44); 119 (22).

IR ($CHCl_3$) : 2980 (m); 1670 (C=O, s); 1610 (m); 1590 (m); 1270 (m) cm^{-1}.

$C_{27}H_{23}NO$ (377,49)	Calc.	C 85,91	H 6,14	N 3,71 %
	Tr.	C 85,84	H 6,21	N 3,81 %

Phényl-7 aza-2 fluorénone

Un mélange de 5 g (13,3 mmol) de biphénylyl-4 mésitoyl-3 pyridine et 100 g d'acide polyphosphorique est chauffé à 200° avec agitation pendant 1 h.. Le mélange réactionnel de couleur brun sombre est versé sur 300 ml d'eau glacée. On basifie à pH 10 par une solution de soude à 20 %. On extrait par 300 ml de chloroforme et reflue sur charbon actif pendant ½ h.. Le filtrat est ensuite concentré et passé sur une colonne de chromatographie (éluant : chloroforme). On receuille la fraction jaune et recristallise dans l'éthanol. Rdt : 1,05 g (31 %) de cristaux jaunes, F. 185-186° (sub. env. 167-186°).

SM : m/e = 257 ($[M]^+$, 100); 256 (6); 229 (3); 228 (5); 227 (4); 202 (4); 201 (3); 200 (4); 152 (0,6); 151 (0,6); 150 (0,6); 128,5 ($[M]^{++}$, 5).

IR (KBr) : 1715 (C=O, s); 1600 (s); 1450 (m); 1430 (m); 1310 (m); 1150 (m); 940 (m); 840 (m); 770 (s); 710 (m); 670 (w) cm^{-1}.

$C_{18}H_{11}NO$ (257,29)	Calc.	C 84,03	H 4,31	N 5,44 %
	Tr.	C 83,87	H 4,46	N 5,40 %

Phényl-7 aza-2 fluorène 119

Un mélange de 533 mg (2,07 mmol) de la cétone précédente, 1,3 g d'amalgame zinc-mercure, 2,5 ml d'acide chlorhydrique concentré et 0,9 ml d'eau est reflué avec agitation magnétique pendant 48 h.. Toutes les 8 heures, on ajoute 0,9 ml d'acide chlorhydrique concentré. On basifie à pH 8 avec une solution de soude 1 N. Le précipité d'hydroxyde de zinc est filtré et chauffé à reflux dans du chloroforme. Les fractions organiques sont réunies et séchées sur sulfate de sodium. Après évaporation à sec, le résidu jaune est recristallisé dans un mélange éthanol/éther de pétrole 80:20. On obtient des cristaux incolores. Rdt : 220 mg (45 %), F. 170-171°.

SM : m/e = 244 ($[M+1]^+$, 19); 243 ($[M]^+$, 100); 242 (12); 215 (7); 214 (6); 213 (5); 166 (3); 121,5 ($[M]^{++}$, 4).

IR (KBr) : 1620 (m); 1610 (s); 1475 (s); 1430 (s); 830 (s); 785 (s); 765 (s) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) : δ = 8,65 (s, 1 H, H(C-1));
8,58 (d, J = 5 Hz, 1 H, H(C-3));
7,8-7,2 (m, 9 H, H(C-4), H(C-5), H(C-6) et H(C-8), et H du groupe phényle);
3,80 (s, 2 H, H en position 9).

RMC ($CDCl_3$) : voir p. 42 et 45.

$C_{18}H_{13}N$ (243,31) Calc. C 88,86 H 5,39 %
Tr. C 88,56 H 5,47 %

3. ACTIVATION CHIMIQUE DANS LES PYRIMIDINYLCARBENES.

3.1. Synthèses des précurseurs.

3.1.1. (Tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 139

Cyano-2 pyrimidine

Ce produit est préparé à partir de la chloro-2 pyrimidine [67], d'après la méthode de Klötzer, en suivant exactement le mode opératoire de la littérature [68a]. Rdt : 45 %, F. 40-42° (lit. [68a] 41-42°).

SM : m/e = 105 ($[M]^+$, 100); 78 (18); 53 (12).

(Tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 139

La synthèse de ce produit a été décrite par Robba [68b] et Holland et Pereira [68c].

Un mélange de 3 g (28,5 mmol) de cyano-2 pyrimidine, 2,2 g (34 mmol) d'azoture de sodium et 1,7 g (32 mmol) de chlorure d'ammonium dans 25 ml de DMF absolu est placé dans un ballon équipé d'un réfrigérant surmonté d'un tube à chlorure de calcium. On chauffe avec agitation magnétique à 100° pendant 6 h. et laisse reposer pendant une nuit. On filtre les sels minéraux, lave avec un peu de DMF et évapore le filtrat à l'évaporateur rotatif. Le reste du solvant est évaporé à la pompe à palettes (50°/0,01 Torr). Le résidu humide étant repris dans 15 ml d'eau, on acidifie jusqu'à pH 2 par quelques gouttes d'acide chlorhydrique concentré et filtre le précipité formé. On recristallise dans l'éthanol et obtient 2,4 g (57 %) d'un solide blanc, F. 228-229° (déc.).

SM : m/e = 148 ($[M]^+$, 68); 120 ($[M-N_2]^+$, 45); 106 ($[M-N_3]^+$, 92 ($[M-2N_2]^+$, 100); 79 (32); 65 (61); 53 (36).

$C_5H_4N_6$ (148,13)	Calc.	C 40,54	H 2,72	N 56,74 %
	Tr.	C 40,60	H 2,65	N 56,71 %

3.1.2. Diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138

Cyano-2 diméthyl-4,6 pyrimidine

Ce produit est préparé à partir de la chloro-2 diméthyl-4,6 pyrimidine [29] en deux étapes, selon la méthode de Klötzer [30a-b].

Rdt : 76 %, F. 85° (lit. [30b] 85 °).

Diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138

On chauffe à 100° avec agitation magnétique pendant 6 h. un mélange de 3 g (22,5 mmol) du nitrile précédent, 1,76 g (27,1 mmol) d'azoture de sodium et 1,34 g (25,0 mmol) de chlorure d'ammonium dans 25 ml de DMF absolu. Après avoir laissé reposer pendant 15 h., on filtre et évapore à sec le filtrat. On reprend le résidu dans 15 ml d'eau, acidifie à pH 2 et filtre le précipité qu'on recristallise dans l'éthanol. Rdt : 2,8 g (71 %) de cristaux blancs, F. 209-210° (déc.).

SM : m/e = 176 ($[M]^+$, 21); 148 ($[M-N_2]^+$, 33); 134 ($[M-N_3]^+$, 46); 120 ($[M-2N_2]^+$, 100); 119 (71); 107 (36); 105 (12); 93 (13); 92 (16); 80 (15); 67 (76); 66 (56); 53 (26).

RMN (DMSO-d_6) : 7,37 (1 H, H(C-5)); 2,50 (6 H, H(CH_3-4) et H(CH_3-6)).

$C_7H_8N_6$ (176,18)	Calc.	C 47,72	H 4,58	N 47,70 %
	Tr.	C 47,89	H 4,40	N 47,52 %

3.1.3. Diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140

Cyano-4 diméthyl-2,6 pyrimidine

Ce produit est préparé à partir de la chloro-4 diméthyl-2,6 pyrimidine [69] en 2 étapes, selon la méthode de Klötzer [30a-b].

Rdt : 48 %, F. 50° (lit. [30b] 50-52°).

Diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140

La méthode de préparation est la même que celle utilisée pour la diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine.

Rdt : 41 % de cristaux blancs, F. 208-209° (déc.)

SM : m/e = 176 ($[M]^+$, 49); 148 ($[M-N_2]^+$, 12); 135 (10); 134 ($[M-N_3]^+$, 100); 120 ($[M-2N_2]^+$, 19); 119 (65); 107 (42); 93 (17); 79 (15); 78 (17); 66 (66); 52 (54).

$C_7H_8N_6$ (176,18)	Calc.	C 47,72	H 4,58	N 47,70 %
	Tr.	C 47,90	H 4,90	N 47,75 %

3.2. Pyrolyses

3.2.1. Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 139

On utilise l'appareil B.

300 mg (2,03 mmol) de 139 sont pyrolysés à 600°/10^{-3} Torr pendant 12 h. (température de sublimation : 170°). Le pyrolysat brut est purifié par distillation (40°/10^{-3} Torr). On recueille 120 mg (64 %) d'un liquide blanc qui est identifié comme un mélange env. 1:1 de cyano-2 et cyano-3 pyrroles 141 et 142 par comparaison de spectre RMN avec un mélange authentique [33a].

SM : m/e = 92 ($[M]^+$. 80); 65 ($[M-HCN]^+$, 100).

RMN ($CDCl_3$) : δ = 10 (m, H(N));
7,32 (m, 1 H, H(C-2) de cyano-3 pyrrole);
7,05-6,75 (m, 3 H, H(C-3) et H(C-5) de cyano-2 pyrrole, H(C-5) de cyano-3 pyrrole);
6,48 (m, 1H, H(C-4) de cyano-3 pyrrole);
6,25 (m, 1 H, H(C-4) de cyano-2 pyrrole).
(voir figure 9, p. 120)

3.2.2. Pyrolyses de la diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138

On utilise l'appareil B.
500 mg (2,84 mmol) de 138 sont pyrolysés à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 18 h (température de sublimation : 150°). Le pyrolysat se présente sous la forme d'un mélange de solide brun et de gouttelettes jaunes. La majeure partie (256 mg, rdt brut : 75 %), solubilisée dans l'éther absolu, consiste essentiellement en isomères de cyanodiméthylpyrroles, (voir figure 10, p. 121).

Le mélange brut d'isomères est analysé par chromatographie en phase gazeuse (colonne OV 17, 10 %, programme de température : 120-180°, 2 °/min, 0,6 atm. d'azote). Le rendement de chaque isomère est évalué par comparaison de surfaces de pics puis corrigé en tenant compte du rendement du mélange brut (75 %) :

29 % de cyano-2 diméthyl-3,5 pyrrole 151, t_R = 15,4 min
18 % de cyano-3 diméthyl-2,4 pyrrole 156, t_R = 21,3 min
22 % de cyano-3 diméthyl-2,5 pyrrole 155, t_R = 23,6 min

Ces isomères sont séparés par chromatographie préparative en phase gazeuse (colonne Carbowax 20 M, 20 %, 200°, 60 ml/min d'hydrogène).

On obtient :

- 58 mg de 151, t_R = 31 min.

SM : m/e = 120 ($[M]^+$, 73); 119 (100); 106 (48); 105 (86); 92 (8); 78 (14); 65 (10).

IR (KBr) [70] : 3460 (N-H,s); 2210 (C≡N, s); 1580 (w); 1460 (w); 1390 (w); 1300 (w); 1270 (m); 800 (m) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) [71] : δ = 9,0 (m, 1 H, H(N));
5,76 (m, 1 H, H(C-4));
2,23 (s, 3 H, H(CH_3-5));
2,17 (s, 3 H, H(CH_3-3)).
(voir figure 11, p. 122).

UV [70] : $\lambda_{max.}^{EtOH}$ = 257; 234 (sh) nm.

$C_7H_8N_2$ (120,16) Calc. C 69,97 H 6,71 N 23,31 %
Tr. C 69,51 H 6,31 N 22,71 %

- 24 mg de 156, t_R = 57 min.

SM : m/e = 120 ($[M]^+$, 55); 119 (100); 106 (25); 105 (60); 78 (12); 65 (3).

IR (KBr) [70] : 3460 (N-H, b); 2210 (C≡N, s); 1580 (w); 1400 (b); 1110 (b); 800 (m) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) [71] : δ = 8,60 (m, 1 H, H(N));
6,38 (m, 1 H, H(C-5));
2,38 (s, 3 H, H(CH_3-2));
2,12 (s, 3 H, H(CH_3-4)).
(voir figure 11, p. 122).

UV [70] : $\lambda_{max.}^{EtOH}$ = 240 nm.

- 37 mg de 155, t_R = 63 min

SM : m/e = 120 ($[M]^+$, 67); 119 (100); 106 (28); 105 (71); 78 (10); 65 (3).

IR (KBr) [70] : 3470 (N-H, b); 2210 (C≡N, s); 1600 (w); 1430 (w); 1050 (b); 780 (m) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) [71] : δ = 8,4 (m, 1 H, H(N));
5,95 (m, 1 H, H(C-4));
2,38 (s, 3 H, $H(CH_3$-2));
2,20 (s, 3 H, $H(CH_3$-5)).
(voir figure 11, p. 122)

UV [70] : $\lambda_{max.}^{EtOH}$ = 245 nm.

3.2.3. Pyrolyses de la diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140

On utilise l'appareil B.
400 mg (2,27 mmol) de 140 sont pyrolysés à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 18 h (température de sublimation : 150°). Un produit cristallin jaune se dépose dans la trappe, dont la majeure partie (218 mg, 80 % brut), solubilisée dans l'éther absolu, est un mélange d'isomères de diméthylcyanopyrroles (voir figure 10, p. 121).

Analysé par chromatographie en phase gazeuse (colonne OV 17), le mélange révèle :

6 % de cyano-2 diméthyl-3,5 pyrrole 151,
18 % de cyano-3 diméthyl-2,4 pyrrole 156,
22 % de cyano-3 diméthyl-2,6 pyrrole 155.

Pour les pyrolyses de 138 et 140 à d'autres conditions de température et de pression, voir tableau 5, p. 60).

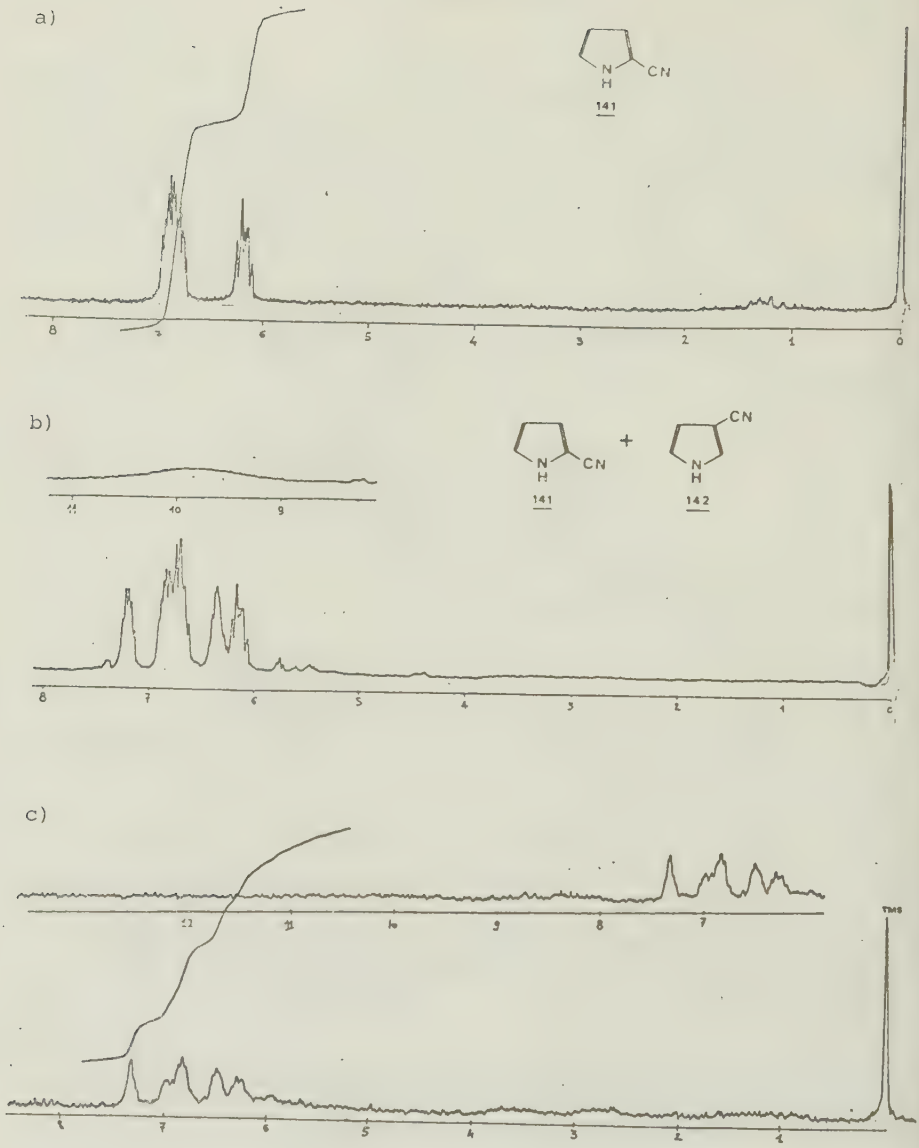


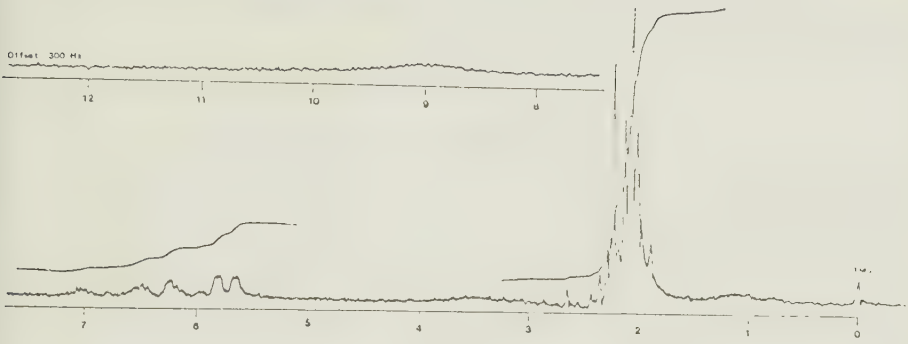
Figure 9 : Spectres RMN de :

a) cyano-2 pyrrole 141 synthétisé

b) mélange authentique de cyano-2 et cyano-3 pyrroles 141 et 142

c) mélange isolé de la pyrolyse à $600^{o}/10^{-3}$ Torr du (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 139

a)



b)

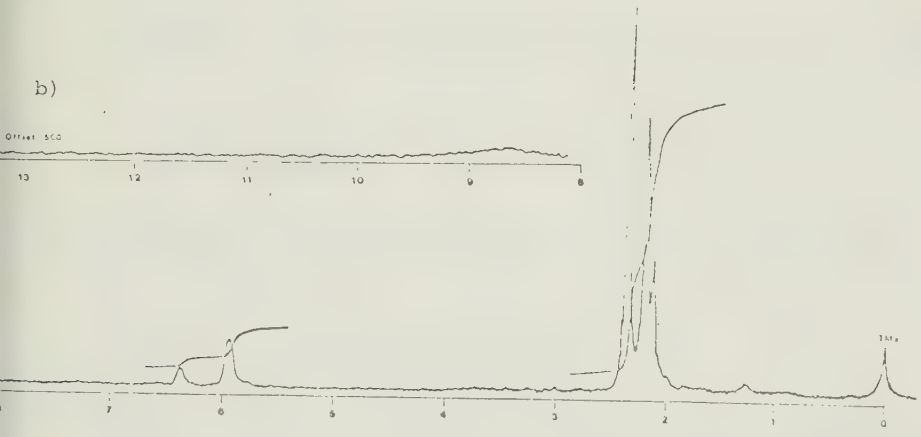


Figure 10 : Spectres RMN de

a) d'un mélange de cyanodiméthylpyrroles provenant de la pyrolyse du diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138 à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr

b) d'un mélange de cyanodiméthylpyrroles provenant de la pyrolyse du diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140 à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr

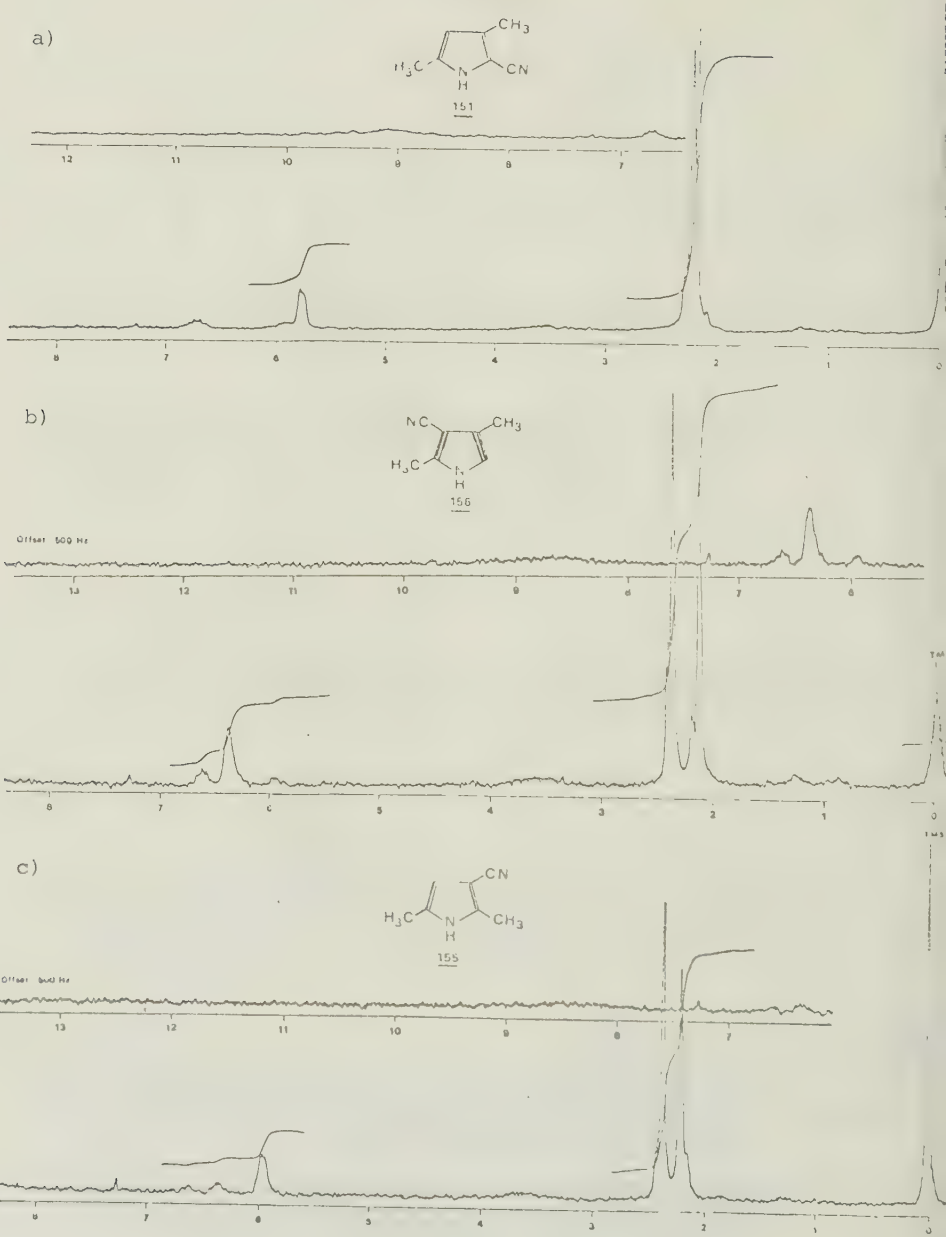


Figure 11 : Spectres RMN de

a) cyano-2 diméthyl-3,5 pyrrole 151

b) cyano-3 diméthyl-2,4 pyrrole 156

c) cyano-3 diméthyl-2,5 pyrrole 155

4. REARRANGEMENTS DES QUINAZOLINYL-4,(PHENYL-2 QUINAZOLINYL)-4 CARBENES ET DU (PHENYL-2 QUINOLYL)-3 NITRENE.

4.1. Synthèses des précurseurs.

4.1.1. (Tétrazolyl-5)-4 quinazoline 168

Cyano-4 quinazoline

Ce produit est synthétisé à partir de la chloro-4 quinazoline [37] en suivant la méthode générale de Klötzer, avec un rendement de 57 %, F. 112-114° (lit. [72] 115-116°). La littérature [72] cite, pour la même méthode, un rendement de 2 % !

(Tétrazolyl-5)-4 quinazoline 168

Un mélange de 1,9 g (12,3 mmol) de cyano-4 quinazoline, 0,95 g (14,6 mmol) d'azoture de sodium et 0,72 g (13,5 mmol) de chlorure d'ammonium dans 20 ml de DMF absolu est chauffé à 100° avec agitation magnétique pendant 2 h.. Le mélange se prend en masse. On filtre, lave avec plusieurs portions de DMF à chaud et évapore le filtrat à sec. On reprend dans 15 ml d'eau et acidifie à pH 2. Le précipité formé est filtré et recristallisé dans l'éthanol. Rdt : 1,3 g (53 %) de cristaux légèrement roses, F. 196-198° (déc).

SM : m/e = 198 ($[M]^+$, 100); 170 ($[M-N_2]^+$, 42); 156 ($[M-N_3]^+$, 46); 141 (64); 142 ($[M-2N_2]^+$, 96); 129 (94); 115 (91); 102 (62); 88 (39); 76 (31).

$C_9H_6N_6$ (198,19)	Calc.	C 54,54	H 3,05
	Tr.	C 53,72	H 3,27

La microanalyse de ce produit donne des résultats médiocres, malgré plusieurs essais de purification par cristallisations répétées.

4.1.2. Phényl-2 (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 169

Cyano-4 phényl-2 quinazoline

On suit la méthode générale de Klötzer :
A une solution de 13 g (54 mmol) de chloro-4 phényl-2 quinazoline [37] solubilisés dans 160 ml de toluène sec, on ajoute 7 g de triméthylamine. On laisse reposer ensuite pendant 7 jours, filtre le précipité et le sèche au dessicateur. On obtient 11 g (68 %) de cristaux blancs de chlorure de triméthyl (phényl-2 quinazolinyl)-4 ammonium, F. 155° (déc.). Ce produit est nouveau mais n'est pas examiné en détail.

Un mélange de 14 g d'acétamide et 8,6 g de cyanure de potassium est partiellement fondu à 130° puis refroidi à 90°. On ajoute par portions 11 g (36,7 mmol) du sel d'ammonium précédent et laisse réagir à 90° pendant 2 h.. On ajoute de l'eau et extrait par plusieurs portions d'éther. Après séchage et évaporation du solvant, le résidu est recristallisé dans l'éthanol. Rdt : 6,8 g (80 %), F. 162-165° (lit. [73] 166-167°).

Phényl-2 (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 169

Un mélange de 5,1 g (22,1 mmol) du nitrile précédent, 1,6 g (24,6 mmol) d'azoture de sodium et 1,3 g (24,3 mmol) de chlorure d'ammonium dans 50 ml de DMF absolu est chauffé à 100° avec agitation magnétique pendant 5 h.. On filtre et évapore le DMF à sec. Le résidu est repris dans 10 ml d'eau. On acidifie à pH 2 et recristallise le précipité formé dans l'éthanol. Rdt : 3,2 g (53 %) de cristaux blancs, F. 199-200° (déc.).

SM : m/e = 275 ($[M+1]^+$, 15); 274 ($[M]^+$, 92); 246 ($[M-N_2]^+$, 44); 232 ($[M-N_3]^+$, 26); 231 (18); 219 (30); 218 ($[M-2N_2]^+$, 100); 205 (13); 190 (18); 180 (15); 115 (21); 102 (33).

IR (KBr) : 3350 (N-H, b); 1550 (s); 1500 (m); 1450 (m); 1420 (m); 1350 (s); 1060 (m); 870 (m); 770 (s); 710 (s) cm^{-1}.

$C_{15}H_{10}N_6$ (274,30)	Calc.	C 65,67	H 3,68	N 30,64 %
	Tr.	C 65,70	H 3,47	N 30,40 %

4.1.3. Azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171

Amino-3 phényl-2 quinoléine

Cette préparation est faite d'après la méthode décrite par Baumgarten et Saylor [38]. Rdt : 87 %, (lit. [38] 95 %), F. 118-119° (lit. [38] 118-119°).

SM : m/e = 221 ($[M+1]^+$, 14); 220 ($[M]^+$, 89); 219 (100); 218 (13); 164 (3); 110 (8); 109 (10).

Azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171

On dissout 2,54 g (11,5 mmol) d'amino-3 phényl-2 quinoléine dans une solution de 2 ml d'acide sulfurique concentré (d = 1,84) et 13 ml d'eau chauffée à 40°. On refroidit ensuite vers 0° et diazote par une solution de 900 mg (13 mmol) de nitrite de sodium dans 8 ml d'eau. Il se forme un sel cristallin jaune de sulfate de diazonium. Après ½ h. à 0°, on ajoute d'une seul coup une solution de 11 g (16,9 mmol) d'azoture de sodium dans 7 ml d'eau : il y a dégagement d'azote et formation immédiate d'un précipité amorphe jaune. On agite pendant 3 h. à température ambiante, filtre le solide et le recristallise dans l'éther de pétrole. Rdt : 2,33 g (82 %) de cristaux de couleur beige, F. 93-94° (déc.).

SM : m/e = 246 ($[M]^+$, 5); 220 (9); 219 (26); 218 ($[M-N_2]^+$, 100); 217 (6); 190 (8); 115 (20); 88 (9); 78 (3).

IR (KBr) : 2100 (N_3, s); 1600 (w); 1490 (m); 1420 (m); 1350 (w); 1270 (w); 1110 (w); 890 (s); 860 (w); 750 (m); 690 (m) cm^{-1}.

$C_{15}H_{10}N_4$ (246,27)	Calc.	C 73,16	H 4,09	N 22,75 %
	Tr.	C 73,10	H 4,18	N 22,48 %

4.2. Pyrolyses

4.2.1. Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 168

300 mg (1,51 mmol) de 168 sont pyrolysés à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 20 h. (température de sublimation : 150°). Un solide brun se dépose (131 mg, 61 % brut de cyanoindoles), qui révèle à la chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme) 2 taches de R_F = 0,48 et 0,32. Le pyrolysat est chromatographié sur colonne (1,5 x 40 cm) avec du chloroforme comme éluant. On recueille :

- 41 mg (19 %) de cyano-2 indole, F. 97-100° (lit. [74] 101°)

SM : m/e = 143 ($[M+1]^+$, 11); 142 ($[M]^+$, 100); 141 (6); 115 (28); 114 (16); 89 (12); 88 (14); 63 (15).

IR ($CHCl_3$) : 3440 (N-H, m); 2990 (w); 2200 (C≡N, s); 1600 (w); 1400 (w); 1350 (w); 1300 (w); 1250 (m); 1000 (m) cm^{-1}.

- 74 mg (34 %) de cyano-3 indole, F. 175-177° (lit. [74] 177-178°).

SM : m/e = 143 ($[M+1]^+$, 11); 142 ($[M]^+$, 100); 141 (5); 115 ($[M-HCN]^+$, 44); 114 (19); 89 (9); 88 (17); 63 (10).

IR (KBr) : 3450 (N-H, m); 3000 (w); 2220 (C≡N, s); 1600 (w); 1410 (m); 1330 (w); 1200 (m); 1030 (m) cm^{-1}.

- Hydrolyses de cyanoindoles :

Une suspension de 10 mg (0,07 mmol) de cyano-2 indole dans 2,5 ml de potasse 4 N contenus dans un ballon fermé hermétiquement est chauffée à 100° pendant 36 h.. On neutralise, un précipité blanc floconneux se forme. On filtre, reflue le solide dans l'acétate d'éthyle et extrait le filtrat aqueux avec le même solvant. Les fractions organiques sont séchées et évaporées à sec. Le résidu jaune, sublimé deux fois (130°/10^{-3}Torr) donne 3 mg (27 %) d'un solide blanc, l'acide indole-2 carboxylique, F. 199-202° (lit. [75] 203-204°).

SM : m/e = 162 ($[M+1]^+$, 5); 161 ($[M]^+$, 54); 144 ($[M-OH]^+$, 100); 143 (12); 115 (95); 89 (37).

12 mg (0,08 mmol de cyano-3 indole hydrolysés dans les mêmes conditions donnent 3 mg (23 %) d'acide indole-3 carboxylique purifié par deux sublimations (130°/10^{-3} Torr), F. 218-220° (lit. [74] 220-224°).

SM : m/e = 162 ($[M+1]^+$, 10); 161 ($[M]^+$, 89); 160 (2); 145 (11); 144 ($[M-OH]^+$, 100); 115 (37); 89 (42).

4.2.2. Pyrolyses de phényl-2 (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 169

a) en phase gazeuse

300 mg (1,10 mmol) de 169 sont pyrolysés à 600°/10^{-3} Torr pendant 12 h. (température de sublimation : 150°). Une chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme) montre une tache principale (R_F = 0,30) et quelques impuretés. On purifie par chromatographie sur colonne (1,5 x 40 cm., éluant : chloroforme) et on obtient 178 mg (75 %) de cyano-3 phényl-2 indole, F. 241-243° (déc.) (lit. [40] 243° déc.).

SM : m/e = 219 ($[M+1]^+$, 17); 218 ($[M]^+$, 100); 217 (6); 190 (9); 163 (2); 115 (5); 109 ($[M]^{++}$, 8); 98 (6); 78 (3).

IR (KBr) : 3200 (N-H, b); 2220 (C≡N, s); 1500 (w); 1450 (w); 1420 (w); 1250 (w); 740 (m); 690 (m) cm^{-1}.

b) Hydrolyse du cyano-3 phényl-2 indole 179 :
17 mg (0,08 mmol) de 179 sont suspendus dans 5 ml de potasse à 50 % et chauffés à 100° pendant 36 h.. Après neutralisation, on extrait la phase aqueuse plusieurs fois avec le chloroforme. On évapore à sec et soumet le résidu à une chromatographie sur couche épaisse (gel de silice, éluant : chloroforme). La fraction principale, extraite avec du chloroforme, est identifiée comme étant le phényl-2 indole (par comparaison de R_F et de spectres SM et IR avec ceux du produit de référence, synthétisé [76]). Rdt : 3 mg (19 %), F. 185-187° (lit. [76] 188-189°).

SM : m/e = 194 ($[M+1]^+$, 16); 193 ($[M]^+$, 100); 192 (8); 191 (5); 165 (12); 96,5 ($[M]^{++}$, 9).

IR (KBr) : 3400 (N-H, b); 1430 (s); 1200 (m); 786 (m); 750 (w); 720 (s); 670 (m) cm^{-1}.

c) 120 mg (0,44 mmol) de 159 sont pyrolysés à 400°/1 Torr (pression de gaz porteur : azote). Une chromatographie sur colonne (éluant : chloroforme) permet d'isoler 64 mg (67 %) de cyano-3 phényl-2 indole et 10 mg (9 %) de phényl-5 v-triazolo[1,5-c]quinazoline (identifié par comparaison de R_F et spectre SM avec ceux d'un échantillon isolé par pyrolyse en milieu condensé, voir d)).

d) en phase condensée

Une solution de 250 mg (0,91 mmol) de 169 dans 50 ml de xylène sec est chauffée à reflux pendant 7 jours. On évapore à sec et on chromatographie le résidu sur colonne (éluant : chloroforme). On isole un solide blanc qui est recristallisé dans l'éthanol. Rdt : 166 mg (74 %) d'aiguilles blanches, F. 192-193° (déc.).

Les spectres de masse, infrarouge et la microanalyse permettent d'identifier le phényl-5 v-triazolo[1,5-c]quinazoline 176.

SM : m/e = 247 ($[M+1]^+$, 9); 246 ($[M]^+$, 62); 219 (15); 218 ($[M-N_2]^+$, 100); 217 (9); 190 (19); 115 (43); 114 (17); 86 (3).

IR (KBr): 1630 (m); 1500 (s); 1470 (m); 1400 (m); 1350 (m); 1270 (m); 1240 (s); 970 (s); 830 (m); 780 (s); 690 (s) cm^{-1} .

$C_{15}H_{10}N_4$ (246,27)	Calc.	C 73,16	H 4,09	N 22,75 %
	Tr.	C 72,97	H 3,70	N 22,87 %

e) Une solution de 50 mg (0,18 mmol) de 169 dans 10 ml de diphénylméthane est chauffée à 180° pendant 1 h.. On évapore le solvant à la pompe à huile (100°/0,05 Torr) et on chromatographie le résidu brun sombre sur colonne (éluant : chloroforme). On isole 6 mg (15 %) de cyano-3 phényl-2 indole.

4.2.3. Pyrolyses de phényl-5 γ-triazolo[1,5-c]quinazoline 176

a) en phase gazeuse

50 mg (0,20 mmol) de 176 sont pyrolysés à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr. Le pyrolysat consiste exclusivement en cyano-3 phényl-2 indole. Rdt : 43 mg (98 %).

b) en phase condensée

Une solution de 20 mg (0,08 mmol) de 176 dans 5 ml de diphénylméthane est chauffée à 180° pendant 1 h.. On isole 2 mg (10 %) de cyano-3 phényl-2 indole.

4.2.4. Pyrolyses de l'azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171

a) en phase gazeuse

300 mg (1,22 mmol) de 171 sont pyrolysés à $600^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 15 h. (température de sublimation : 75°). Le pyrolysat se présente sous la forme d'un solide jaune (210 mg, rdt brut : 79 %). Une chromatographie sur couche mince (éluant : chloroforme) révèle deux taches R_F = 0,30 et 0,10. On sépare les deux produits par chromatographie sur colonne (1,5 x 40 cm., éluant : chloroforme) et isole :

- 48 mg (18 %) de cyano-3 phényl-2 indole, F. 240-242°

- 149 mg (56 %) de cristaux jaunes d'indolo[3,2-b]quinoléine, F. 249-251° (lit. [77] 248° et [78] 251-252°).

SM : m/e = 219 ($[M+1]^+$, 16); 218 ($[M]^+$, 100); 217 (7); 190 (5); 109 ($[M]^{++}$, 11).

IR (KBr) : 3100 (N-H, w); 3040 (w); 1620 (m); 1500 (m); 1470 (m); 1400 (m); 1340 (w); 1230 (m); 1150 (w); 1130 (w); 740 (s) cm^{-1}.

UV [78] : $\lambda_{max.}^{EtOH}$ = 346,8; 275,7 nm.

b) en phase condensée

200 mg (0,81 mmol) de 171 dans 50 ml de xylène sec sont chauffés à reflux pendant trois jours. On évapore à sec le solvant et passe le résidu sur une colonne de chromatographie (1,5 x 40 cm., éluant : éther de pétrole progressivement enrichi en chloroforme).

On recueille successivement :

- 3 mg (2 %) de cyano-3 phényl-2 indole
- 80 mg (45 %) d'amino-3 phényl-2 quinoléine
- 52 mg (29 %) d'indolo[3,2-b]quinoléine.

5. REARRANGEMENTS DES QUINOLYL-2 ET ISOQUINOLYL-1 CARBENES ET DES NAPHTYL-1 ET NAPHTYL-2 NITRENES.

5.1. Synthèses des précurseurs

5.1.1. Azoture de naphtyle-1 195

Ce produit est préparé à partir de l'amino-1 naphtalène, d'après la méthode de P.A.S. Smith [39] avec un rendement de 59 %, F. env. 10° (lit. [79] 12°).

SM : m/e = 169 ($[M]^+$, 9); 141 ($[M-N_2]^+$, 100); 140 (20); 115 (8); 114 (29); 113 (11); 88 (7).

5.1.2. Azoture de naphtyle-2 196

Ce produit est préparé à partir de l'amino-2 naphtalène, d'après la méthode de P.A.S. Smith [39] avec un rendement de 68 %, F. 30-32° (lit. [79] 33°).

SM : m/e = 169 ($[M]^+$, 9); 141 ($[M-N_2]^+$, 100); 140 (19); 115 (9); 114 (35); 113 (10); 88 (5).

5.1.3. γ-Triazolo[1,5-a]quinoléine 179

Ce produit est préparé à partir de la méthyl-2 quinoléine d'après Abramovitch [43] avec un rendement de 65 % (lit. [42] 72 %), F. 80-81° (lit. [43] 81,5-82°).

SM : m/e = 169 ($[M]^+$, 26); 141 ($[M-N_2]^+$, 100); 140 (84); 114 (46); 113 (21); 88 (15); 63 (21).

5.1.4. v-Triazolo[5,1-a]isoquinoléine 198

Ce produit est préparé à partir de la méthyl-1 isoquinoléine d'après Abramovitch [43] avec un rendement de 57 % (lit. [43] 64 %), F. 110-111° (lit. [43] 110-111°).

SM : m/e = 169 ($[M]^+$, 43); 141 ($[M-N_2]^+$, 100); 140 (82); 114 (53); 113 (23); 88 (14); 63 (17).

5.1.5. (Tétrazolyl-5)-1 isoquinoléine 200

Ce produit est préparé par C. Thétaz [80] à partir de la cyano-1 isoquinoléine, F. 237-238°.

SM : m/e = 198 ($[M+1]^+$, 7); 197 ($[M]^+$, 48); 196 ($[M-N_2]^+$, 9); 168 (5); 155 ($[M-N_3]^+$, 24); 154 (5); 142 (19); 141 ($[M-2N_2]^+$, 100); 140 (24); 128 (42); 127 (6); 114 (32).

5.1.6. (Tétrazolyl-5)-2 quinoléine 199

Cyano-2 quinoléine

Ce produit est préparé avec un rendement de 52 % par benzoylation de N-oxyde de la quinoléine [44], suivi de substitution nucléophile par le cyanure de potassium, d'après Henze [45], F. 91-92°.

SM : m/e = 154 ($[M]^+$, 100); 127 ($[M-HCN]^+$, 43); 77 (19).

IR (KBr) : 2240 (C≡N, w); 1590 (m); 1500 (s); 1380 (m); 1340 (m); 1310 (m); 960 (s); 840 (s); 750 (s) cm^{-1}.

(Tétrazolyl-5)-2 quinoléine 199

On chauffe à 100° pendant 5 h. avec agitation magnétique un mélange de 3,08 g (20 mmol) de cyano-2 quinoléine, 1,43 g (22 mmol) d'azoture de sodium et 1,15 g (21,5 mmol) de de chlorure d'ammonium dans 30 ml de DMF absolu. On filtre les sels minéraux et évapore à sec le filtrat. Le résidu est repris dans 5 ml d'eau et acidifié à pH 2. Le précipité beige est recristallisé dans l'acétate d'éthyle. Rdt : 3,6 g d'aiguilles beiges (92 %), F. 192-193° (déc.).

SM : m/e = 197 ($[M]^+$, 62); 169 ($[M-N_2]^+$, 10); 155 ($[M-N_3]^+$, 50); 141 ($[M-2N_2]^+$, 100); 140 (26); 128 (70); 114 (22); 101 (16).

$C_{10}H_7N_5$ (197,20)	Calc.	C 60,91	H 3,58	N 35,51 %
	Tr.	C 61,10	H 3,40	N 35,50 %

5.2. Pyrolyses.

Les quantités de précurseurs pyrolysés sont de l'ordre de 400 mg. Le pyrolysat est solubilisé dans l'éther absolu, éventuellement dans du chloroforme, évaporé à sec et pesé. Une chromatographie sur colonne (1,5 x 40 cm) est faite, avec comme solvants d'élution :

- benzène, puis chloroforme pour les produits de pyrolyse de 195, 197 et 199.
- chloroforme pur pour les produits de pyrolyse de 196, 198 et 200.

Par ordre d'élution, on recueille les azonaphtalènes, cyanoindènes et aminonaphtalènes. Les substances séparées sont identifiées par leurs spectres de masse et infrarouge et par comparaison sur couche mince avec les produits de référence.

Les évaluations de pourcentage de cyano-2 et cyano-3 indènes dans un mélange de cyanoindènes sont faites de deux manières :

- dans la plupart des cas, le mélange est injecté dans un chromatographe en phase gazeuse (colonne Carbowax 20 M, 10 %, température 165°, 30 ml/min d'hydrogène) et le rapport des surfaces de pics calculé.

  t_R (cyano-3 indène) = 15 min.

  t_R (cyano-2 indène) = 18 min.

- un spectre RMN du mélange est fait et le rapport des intégrations des doublets du méthylène calculé.

Dans les cas où les deux méthodes sont employées pour un même mélange, les résultats obtenus ne diffèrent pas significativement.

Caractéristiques des produits d'analyse :

Cyanoindènes 159 et 160

SM : m/e = 141 ($[M]^+$, 100); 140 (53); 114 ($[M-HCN]^+$, 28); 113 (17).

IR ($CHCl_3$) : 2940 (m); 2240 (C≡N de cyano-3 indène, s); 2220 (C≡N de cyano-2 indène, s); 1750 (w); 1470 (s); 1390 (s); 1120 (w); 970 (w); 890 (w) cm^{-1}.

RMN ($CDCl_3$) de cyano-2 indène :

δ = 7,5-7,2 (m, 5 H, H(C-3), H(C-4), H(C-6) et H(C-7));
3,52 (d, J = 2 Hz, 2 H, H(C-1)).

RMN ($CDCl_3$) de cyano-2 indène :

δ = 7,45-7,1 (m, 5 H, H(C-2), H(C-4), H(C-5), H(C-6) et H(C-7));
3,50 (d, H = 2 Hz, 2 H, H(C-1)).

Amino-1 naphtalène 193
Produit Fluka purifié par recristallisation dans l'éthanol. F. 50°.

Amino-2 naphtalène 194
Produit Fluka purifié par recristallisation dans l'éthanol. F. 112-113°.

Azo-1,1' naphtalène 205
Ce produit est préparé à partir de l'amino-1 naphtalène, d'après la méthode de Hantzsch et Schmiedel [81] avec un rendement de 16 %, F, 186-189° (lit. [81] 188-189°).

MS : m/e = 283 ($[M+1]^+$, 15); 282 ($[M]^+$, 65); 252 (14); 141 (6); 128 (16); 127 (100); 77 (8).

UV [82] : $\lambda^{C_6H_{12}}_{max.}$ = 400; 268 nm.

Azo-2,2' naphtalène 206
Ce produit est synthétisé à partir de l'amino-2 naphtalène, d'après Hantzsch et Schmiedel [81]. Rdt : 36 %, F. 203-204° (lit. [81] 204°).

MS : m/e = 283 ($[M+1]^+$, 10); 282 ($[M]^+$, 47); 253 (6); 252 (10); 141 (2); 127 (100); 91 (10); 77 (6).

UV [82] : $\lambda^{C_6H_{12}}_{max.}$ = 336; 263 nm.

5.2.1. Pyrolyse de l'azoture de naphtyle-1 195

On utilise l'appareil B.
400 mg (2,36 mmol) de 195 sont pyrolysés à 480°/10^{-3} Torr pendant 15 h. (température de distillation : 30°). On isole :
- 8 mg (2,4 %) d'azo-1,1' naphtalène
- 33 mg (10 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 43 mg (12,6 %) d'amino-1 naphtalène.

5.2.2. Pyrolyse de l'azoture de naphtyle-2 196

On utilise l'appareil B.
400 mg (2,36 mmol) de 196 sont pyrolysés à $500^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 15 h. (température de sublimation : 30°). On isole :
- 47 mg (14 %) d'azo-2,2' naphtalène
- 72 mg (21,6 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 26,5 mg (7,8 %) d'amino-2 naphtalène

5.2.3. Pyrolyse de la v-triazolo[1,5-a]quinoléine 197

On utilise l'appareil B.
400 mg (2,36 mmol) de 197 sont pyrolysés à $510^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 20 h. (température de sublimation : 140°). On isole :
- 17 mg (5 %) d'azo-1,1' naphtalène
- 133 mg (40 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 20 mg (6 %) d'amino-1 naphtalène.

5.2.4. Pyrolyse de la v-triazolo[5,1-a]isoquinoléine 198

On utilise l'appareil B.
400 mg (2,36 mmol) de 198 sont pyrolysés à $500^{\circ}/10^{-3}$ Torr pendant 20 h. (température de sublimation : 85°). On isole :
- 27 mg (8 %) d'azo-2,2' naphtalène
- 127 mg (38 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 26 mg (7,7 %) d'amino-2 naphtalène

5.2.5. Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-1 isoquinoléine 200

480 mg (2,43 mmol) de 200 sont pyrolysés à $400^{\circ}/1$ Torr de gaz porteur azote pendant 15 h. (température de sublimation : 160°). On isole :
- 22 mg (6,4 % d'azo-2,2' naphtalène
- 82 mg (24 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 26 mg (7,5 %) d'amino-2 naphtalène.

5.2.6. Pyrolyse de la (tétrazolyl-5)-2 quinoléine 199

400 mg (2,03 mmol) de 199 sont pyrolysés à 400°/1 Torr de gaz porteur azote pendant 15 h. (température de sublimation : 160°). On isole :

- 37 mg (13 %) d'azo-1,1' naphtalène
- 37 mg (13 %) de mélange de cyano-2 et cyano-3 indènes
- 58 mg (20 %) d'amino-1 naphtalène.

Pour les pyrolyses à d'autres conditions de température et de pression, voir tableau 7, p. 77.

BIBLIOGRAPHIE

[1] a) R. C. Joines, A. B. Turner & W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 91, 7754 (1969).

b) P. Schissel, M. E. Kent, D. J. McAdoo & E. Hedaya, J. Amer. chem. Soc. 92, 2147 (1970).

c) C. Wentrup & K. Wilczek, Helv. 53, 1459 (1970).

[2] a) W. J. Baron, M. Jones, Jr. & P. P. Gaspar, J. Amer. chem. Soc. 92, 4739 (1970)

b) E. Hedaya & M. E. Kent, J. Amer. chem. Soc. 93, 3283 (1971).

[3] W. M. Jones, R. C. Joines, J. A. Myers, T. Mitsuhashi K. E. Krajca, E. E. Waali, T. L. Davis & A. B. Turner, J. Amer. chem. Soc, 95, 826 (1973).

[4] C. Wentrup & A. Chollet, travail non publié

[5] R. A. Moss dans "Carbenes", Vol. 1, M. Jones, Jr. & R. A. Moss Ed, Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1973, p. 153.

[6] a) W. M. Jones & C. L. Ennis, J. Amer. chem. Soc. 89, 3069 (1967).

b) T. Mitsuhashi & W. M. Jones, Chem. Commun. 1974, 103.

c) L. W. Christensen, E. E. Waali & W. M. Jones, J. Amer. chem. Soc. 94, 2118 (1972).

[7] C. Mayor & C. Wentrup, J. Amer. chem. Soc. 97, 7467 (1975).

[8] W. D. Crow & C. Wentrup, Tetrahedron Letters 1968, 6149.

[9] a) W. D. Crow & C. Wentrup, ibid. 1967, 4379.

b) W. D. Crow & C. Wentrup, ibid. 1968, 5569.

[10] a) P. A. Lehman & R. S. Berry, J. Amer. chem. Soc. 95, 8614 (1973).

b) P. A. S. Smith & B. B. Brown, ibid. 73, 2435 (1951).

c) P. A. S. Smith, J. M. Clegg & J. H. Hall, J. org. Chemistry 23, 524 (1958).

[10] d) A. Reiser, H. Wagner & G. Bowes, Tetrahedron Letters 1966, 2635.

e) A. Reiser, G. Bowes & R. J. Horne, Trans. Far. Soc. 62, 3162 (1966).

f) G. Smolinski, J. Amer. chem. Soc. 82, 4717 (1960).

g) R. A. Abramovitch & B. A. Davis, Chem. Rev. 64, 149 (1964).

[11] C. Wentrup, Tetrahedron 30, 1301 (1974).

[12] C. Wentrup, Chem. Commun. 1969, 1386.

[13] R. Harder, Thèse, Lausanne (1976).

[14] C. Wentrup, Top. Curr. Chem. 62, p. 173-251 (1976).

[15] C. Thétaz & C. Wentrup, J. Amer. chem. Soc. 98, 1258 (1976).

[16] H. E. French & K. Sears, J. Amer. chem. Soc. 73, 469 (1951).

[17] J. H. Boyer, R. Borgers & L. T. Wolford, J. Amer. chem. Soc. 79, 678 (1957).

[18] A. Fozard & C. K. Bradsher, J. org. Chemistry 32, 2966 (1967).

[19] a) J. S. Swenton, T. J. Ikeler & B. H. Williams, J. Amer. chem. Soc. 92, 3103 (1970).

b) J. S. Swenton, T. J. Ikeler & G. LeRoy Smyser, J. org. Chemistry 38, 1157 (1973).

[20] a) G. W. Gray & D. Lewis, J. chem. Soc. 1964, 3501.

b) J. I. G. Cadogan, Quaterly Reviews 22, 222 (1968).

c) R. J. Sundberg, B. P. Das & R. H. Smith, Jr., J. Amer. chem. Soc. 91, 658 (1969).

[21] G. Cavallini & E. Massarani, Brit. Pat. 834,336 May 4 1960; Chem. Abstr. 55, 3621b (1961).

[22] N. M. Lân & C. Wentrup, Helv. 59, 2068 (1976).

[23] R. C. Fuson & J. J. Miller, J. Amer. chem. Soc. 79, 3477 (1957).

[24] a) R. M. Silverstein & G. C. Bassler, "Spectrometric Identification of Organic Compounds", John Wiley ans Sons, New York 1968, p. 145.

b) L. F. Johnson & W. C. Jankowski, "Carbon-13 NMR Spectra", Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1972.

c) G. C. Levy & G. L. Nelson, "Carbon-13 NMR for Organic Chemists", Wiley-Interscience, New York, N. Y., 1972.

[25] A. Streitwieser, Jr., "Molecular Orbital Theory for Organic Chemists", John Wiley & Sons, New York, N. Y. 1961, Chapitre 11.

[26] R. Gleiter, W. Rettig & C. Wentrup, Helv. 57, 2111 (1974).

[27] K. W. Bowers dans "Radical Ions", E. T. Kaiser & L. Kevan Editors, Interscience, New York, N. Y., 1968, p. 211.

[28] R. Harder & C. Wentrup, J. Amer. chem. Soc. 98, 1259 (1976).

[29] St. Angerstein, Chem. Ber. 34, 3956 (1901).

[30] a) W. Klötzer, Mh. Chem. 87, 131 (1956).

b) W. Klötzer, ibid. 87, 526 (1956).

[31] P. J. Kadaba, Synthesis 1973, 71.

[32] S. W. Benson & H. E. O'Neal, "Kinetic Data on Gas Phase Unimolecular Reactions", NSRDS-NBS 21, U. S. Department of Commerce, Washington (1970).

[33] a) C. Wentrup & W. D. Crow, Tetrahedron 26, 3965 (1970).

b) C. Wentrup & W. D. Crow, ibid. 26, 4915 (1970) et ibid. 27, 1566 (1971).

[34] W. D. Crow, M. N. Paddon-Row & D. S. Sutherland, Tetrahedron Letters 1972, 2239.

[35] C. Wentrup, Helv. 55, 565 (1972).

[36] C. Wentrup, C. Mayor & R. Gleiter, Helv. 55, 2628 et 3066 (1972).

[37] M. M. Endicott, E. Wick, M. L. Mercury & M. L. Sherrill, J. Amer. chem. Soc. 68, 1299 (1946).

[38] H. E. Baumgarten & J. L. Saylor, J. Amer. chem. Soc. 79, 1502 (1957).

[39] P. A. S. Smith & B. B. Brown, J. Amer. chem. Soc. 73, 2438 (1951).

[40] J. D. Loudon & G. Tennant, J. chem. Soc. 1960, 3466

[41] C. Wentrup, C. Thétaz & R. Gleiter, Helv. 55, 2633 (1972).

[42] R. F. C. Brown, F. Irvine & R. J. Smith, Austral. J. Chemistry 26, 2213 (1973).

[43] R. A. Abramovitch & T. Takaya, J. org. Chemistry 37 2022 (1972).

[44] E. Ochiai, J. org. Chemistry 18, 534 (1953).

[45] M. Henze, Chem. Ber. 69, 1566 (1936).

[46] a) C. Wentrup, Thèse, Canberra (Australie) (1969).
b) C. Wentrup, Chimia 26, 654 (1972).

[47] a) H. Budzikiewicz, C. Djerassi & D. H. Williams, "Interpretation of Mass Spectra of Organic Compounds", Holden-Day, Inc., San Francisco, 1964, p. 238-240.
b) F. W. McLafferty, "Interpretation of Mass Spectra, an Introduction", W. A. Benjamin, Inc., New York, N. Y., 1966, p. 49.

[48] H. H. Hodgson & F. Heyworth, J. chem. Soc. 1949, 1131

[49] F. H. S. Curd & C. G. Raison, J. chem. Soc. 1947, 160

[50] H. H. Szmant & C. M. Harmuth, J. Amer. chem. Soc. 81, 962 (1959).

[51] I. A. Pearl, "Organic Syntheses", Coll, Vol. IV, John Wiley & Sons, New Ylrk, 1963, p. 972 .

[52] H. Wieland, A. Hintermaier & I. Dennstedt, Ann. Chem. 452, 1 (1927).

[53] D. B. Denney & M. A. Greenbaum, J. Amer. chem. Soc. 79, 979 (1957).

[54] S. Goldschmidt & W. L. C. Veer, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 67, 489 (1948).

[55] M. Gomberg & W. E. Bachmann, J. Amer. chem. Soc. 46, 2339 (1924).

[56] C. S. Barnes, K. H. Pausacker & C. I. Schubert, J. chem. Soc. 1949, 1381.

[57] A. H. Milne & M. L. Tomlinson, J. chem. Soc. 1952, 2789.

[58] A. Murray & W. H. Langham. J. Amer. chem. Soc. 74, 6289 (1952).

[59] Beilstein, H 21, 331.

[60] H. Reimlinger, Chem. Ber. 97, 3493 (1964).

[61] J. Attenburrow, A. F. B. Cameron, J. H. Chapman, P. M. Evans, B. A. Hems, A. B. A. Jansen & T. Walker, J. chem. Soc. 1952, 1094.

[62] A. E. Tschitschibabin, B. M. Kuindshi & S. W. Benewolenskaja, Chem. Ber. 58, 1580 (1925).

[63] E. Koenigs, H. Mensching & P. Kirsch, Chem. Ber. 59, 1717 (1926).

[64] F. B. LaForge, J. Amer. chem. Soc. 50, 2484 (1928).

[65] E. L. Martin, J. Amer. chem. Soc. 58, 1438 (1936).

[66] W. H. Mills, W. H. Palmer & M. G. Tomlinson, J. chem. Soc. 1924, 2365.

[67] I. C. Kogon, R. Minin & C. G. Overberger, "Organic Syntheses", Coll. Vol. IV, John Wiley & Sons, New York, 1973, p. 182.

[68] a) F. H. Case & E. Koft, J. Amer. chem. Soc. 81, 905 (1959).

b) M. Robba, Ann. Chim. (Paris) 5, 351 (1960).

c) G. F. Holland & J. N. Pereira, J. Medicin. Chemistry 10, 149 (1967).

[69] K. F. M. J. Schmidt, Chem. Ber. 35, 1575 (1902).

[70] L. F. Elsom & R. A. Jones, J. chem. Soc. (B), 1970, 79.

[71] Communication personnelle de R. A. Jones (1973).

[72] A. Albert, W. L. F. Armarego & E. Spinner, J. chem. Soc. 1961, 2689.

[73] H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch & J. Nentwig, Chem. Ber. 89, 224 (1956).

[74] F. P. Doyle, W. Ferrier, D. O. Holland, J. D. Mehta & J. H. C. Nayler, J. chem. Soc. 1956, 2853.

[75] J. R. Johnson, R. B. Hasbrouck, J. D. Dutcher & W. F. Bruce, J. Amer. chem. Soc. 67, 423 (1945).

[76] R. L. Shriner, W. C. Ashley & E. Welch, "Organic Syntheses", Coll, Vol. III, John Wiley & Sons, New York, 1955, p. 725.

[77] F. Fichter & F. Rohner, Chem. Ber. 43, 3489 (1910).

[78] G. R. Clemo & D. G. I. Felton, J. chem. Soc. 1952, 1658.

[79] M. O. Forster & H. E. Fierz, J. chem. Soc. 1907, 1942.

[80] C. Thétaz, Thèse, Lausanne (1977).

[81] A. Hantzsch & M. Schmiedel, Ber. deutsch. Chem. Ges. 30, 71 (1897).

[82] J. Schulze, F. Gerson, J. N. Murrell & E. Heilbronner, Helv. 44, 428 (1961).

R E S U M E

Nous avons synthétisé et pyrolysé les (m-méthoxyphényl)-3 v-triazolo[1,5-a]pyridine 78 et (biphénylyl-4)-3 v-triazolo [1,5-a]pyridine 79. Nous avons préparé les phényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 98, biphénylyl-4 pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 108 et p-cyanophényl pyridyl-4 diazométhane-^{13}C 105. En outre, un produit de référence, le phényl-7 aza-2 fluorène 119 a été synthétisé.

Les réarrangements du m-méthoxyphényl-pyridyl-2 carbène 93 et biphénylyl-4 pyridyl-4 carbène-^{13}C 126, formés respectivement à partir des pyrolyses de 78 et 108 ont permis de mettre en évidence la prédominance de l'interaction nucléophile σ-LUMO sur l'interaction électrophile p-HOMO dans les phénylpyridyl-carbènes. L'expansion du centre carbénique dans un cycle est spécialement favorisée par une LUMO de basse énergie du cycle possédant un grand coefficient dans la position d'attache du carbène.

Les pyrolyses à différentes conditions de températures et de pressions des diméthyl-4,6 (tétrazolyl-5)-2 pyrimidine 138 et diméthyl-2,6 (tétrazolyl-5)-4 pyrimidine 140 donnent un mélange des mêmes isomères cyanodiméthylpyrroles. Ce résultat a été expliqué par l'effet de l'activation chimique des nitriles qui se stabilisent par réarrangements intramoléculaires (migration des groupes méthyle et cyano). Cette activation chimique disparaît à haute pression où les collisions désactivent les nitriles "chauds".

Nous avons préparé et pyrolysé les (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 168, phényl-2 (tétrazolyl-5)-4 quinazoline 169 et l'azoture de (phényl-2 quinolyle)-3 171. La phényl-5 v-triazolo[1,5-c]quinazoline 176 a été isolée de la thermolyse en phase condensée de 169. Le cyano-3 phényl-2 indole 179, formé à partir de la pyro-

lyse de 169, ne provient pas de la contraction du (phényl-2 quinolyl)-3 nitrène 182. L'indolo[3,2-b]quinoléine 181, produit d'insertion du nitrène dans le groupe phényle adjacent n'est pas isolé de la pyrolyse de 169, alors qu'il est formé en bon rendement à partir de 171.

Enfin, nous avons pyrolysé divers précurseurs des naphtyl-1 et -2 nitrènes 202 et 203 et quinolyl-2 et isoquinolyl-1 carbènes 201 et 204. Les résultats expérimentaux montrent que 201 et 204 s'isomérisent respectivement en 202 et 203, conformément aux prédictions théoriques sur leurs stabilités thermodynamiques.